Über Farbvertiefung durch auxochrome Gruppen.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

AUGUST ZEIME

aus

Strassburg i. E.

im Juli 1910.

ACAD
UNIVERSITÄTS
BIBL.

STRASSBURG i. E.
Elsass-Lothr. Druckerei, Abtlg. Müh & Cie., Kinderspielgasse 20.
1913.

Herrn Professor Dr. Fritz Straus, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, danke ich auch an dieser Stelle herzlichst für seine Unterstützung; zugleich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Johannes Thiele für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548002_0120

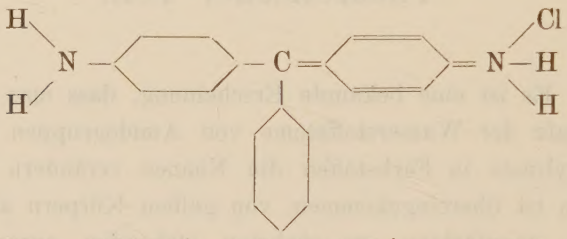
Theoretischer Teil.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass man durch Ersatz der Wasserstoffatome von Amidogruppen durch Alkylreste in Farbstoffen die Nüance verändern kann. Man ist übereingekommen, von gelben Körpern als den den ungefärbten am nächsten stehenden auszugehen und den verfolgbaren Uebergang über Rot, Violett, Blau nach Grün als Farbvertiefung zu bezeichnen. Mit geringen Einschränkungen steht der Grad dieser Farbvertiefung mit der Zahl der substituierenden Alkylreste und, bei gleicher Anzahl, mit ihrem Molekulargewicht in direktem Zusammenhang. Eine Ausnahmestellung nimmt jedoch die Phenylgruppe ein, die als der weitaus am stärksten farbvertiefende Substituent für einen freie Amidogruppen enthaltenden Farbstoff bezeichnet werden muss.

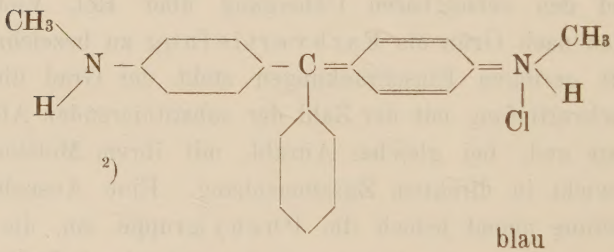
Je näher die Farbe sich dem Grün nähert, umso geringer scheint der Einfluss der Alkylierung zu werden. Rein grüne Nüancen, die über ein Blaugrün hinausgehen, sind daher nur bei solchen Farbstoffen zu er-

Anmerkung: Vorliegende Arbeit wurde im Juli 1910 als Inaugural-Dissertation vorgelegt. Die Drucklegung verzögerte sich dadurch, dass die Absicht bestanden hatte, die Beobachtungen noch durch weitere Untersuchungen zu ergänzen.

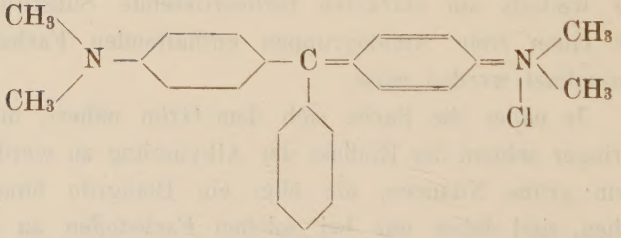
warten, bei denen bereits die Muttersubstanz, also der Farbstoff mit nicht substituierten Amidogruppen, sehr tief, mindestens violett, gefärbt ist. Als Beispiel sei eine Reihe von Farbstoffen angeführt, die sich auf diese Weise vom Diamidotriphenylmethan als Leukoverbindung ableiten:



Sogenanntes Döbnersches Violett[1]) rotviolett

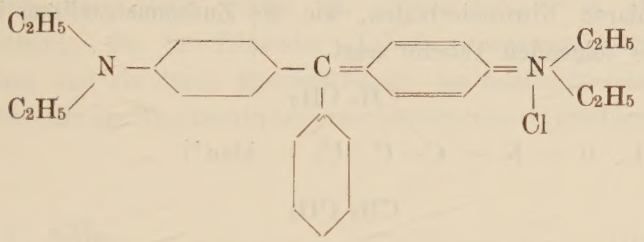


[2]) blau

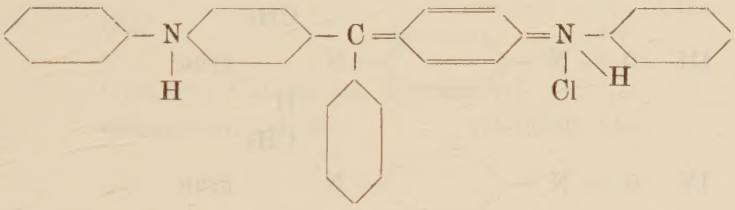


Malachitgrün[3]) grünblau

[1]) Beilstein II, S. 1084.
[2]) Formanek, Untersuch. org. Farbstoffe, S. 103.
[3]) Bailstein II. S. 1084.



Brillantgrün [1]) blaugrün



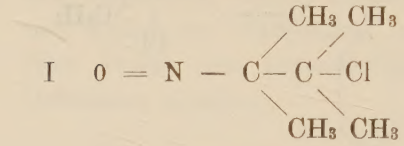
Viridin [2]) grün

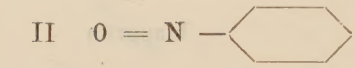
Tatsächlich steht die grüne Nuance am Ende der Skala der sog. Farbvertiefung. Da aber hierbei das Grün schliesslich immer gelbstichiger wird, je weiter man in dieser Richtung vorzudringen vermag, drängt sich der Schluss auf, ob nicht eine weitere Farbvertiefung zu einem reinen Gelb führen müsste, also der gleichen Nüance, die am Anfang der Skala steht, und die auf diese zweite Weise künstlich erreicht als ein Gelb höherer Ordnung anzusprechen wäre, wenn es erlaubt ist, diesen Ausdruck aus der Physik der Interferenzerscheinungen hier zu übertragen.

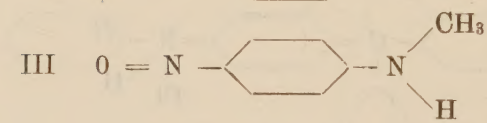
In einem einzigen Falle scheint dies tatsächlich schon verwirklicht zu sein, nämlich bei den echten monomole-

[1]) Beilstein II, S. 1086.
[2]) B. 37, Jg. 1904. S. 2866.

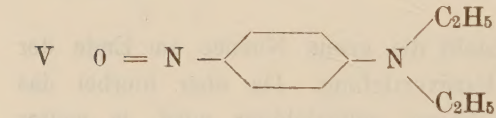
kularen Nitrosoderivaten, wie die Zusammenstellung in der folgenden Tabelle zeigt.

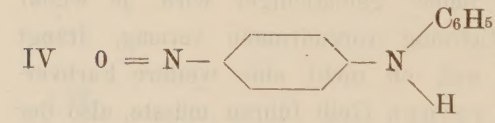
I  blau[1])

II  grün mit blaustich

III  grün

IV grün

V  grün (gelbstichiger als IV.)

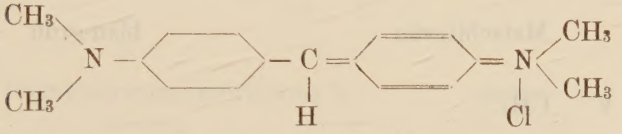
IV  grünstichig-gelb[2])

Ferner liessen sich, unter der Voraussetzung der Gültigkeit dieser Hypothese, einige bis jetzt höchst auffallende Erscheinungen bei Di- und Tri-phenylmethanfarbstoffen ungezwungen in den Rahmen der sonstigen Erfahrungen einreihen.

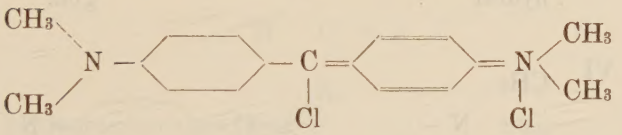
Dahin gehört einmal die gelbe Farbe des Auramins. Zu diesem steht, der Konstitutionsformel

[1]) Thiele, B. 27, Jahrg. 1894, S. 454.
[2]) B. 19, „ 1886, S. 2994.

nach, eine Reihe blauer bis grüner Körper in Beziehung, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind, und als deren Muttersubstanz das rotstichig blaue Farbsalz des Tetramethyl-diaminobenzhydrols (I) erscheint.

I 

Gefärbtes Chlorid des Tetramethyl-diamidobenzhydrols — rotstichig blau

II 

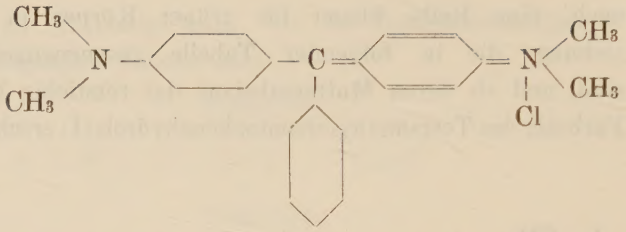
Blaues Ketochlorid des Tetramethyl-diamidobenzophenons [1]) — blau

III

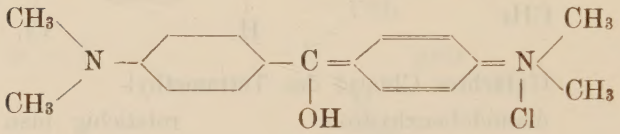
Gefärbtes Chlorid des Tetramethyl-diamidodiphenyl-glycolsäurenitrils [2]) — grün

---

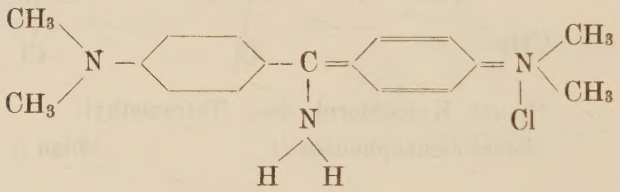
[1]) F. Strauss und Bormann. B. 43, 1910, S. 728.
[2]) K. Albrecht. B. 27, 1894, S. 3295.

IV 

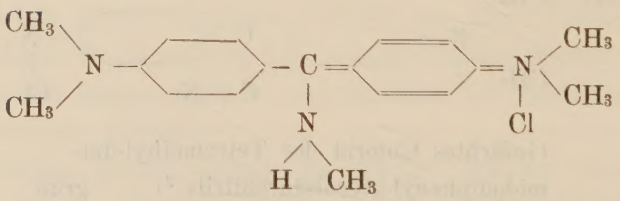
Malachitgrün blau-grün

V 

Tetramethyl-diamidobenzophenon-chlorhydrat gelb

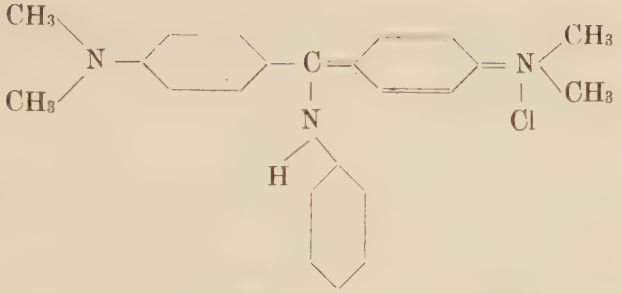
VI 

Auramin-chlorhydrat gelb

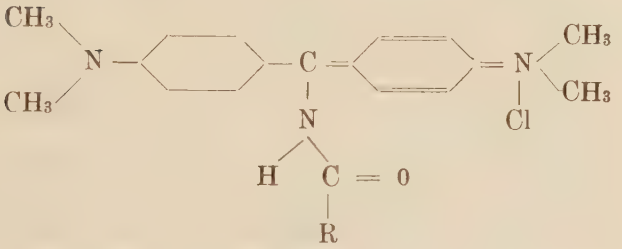
VII 

Methylauramin-chlorhydrat [1]) gelb-orange

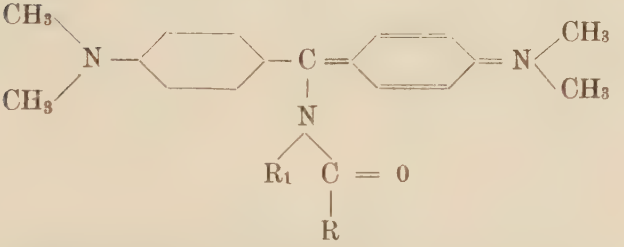
[1]) B. 35, 1902, S. 2618.

VIII 

Phenylauramin-chlorhydrat [1]) orange

IX 

Acylauramin-chlorhydrat [2]) blau

X 

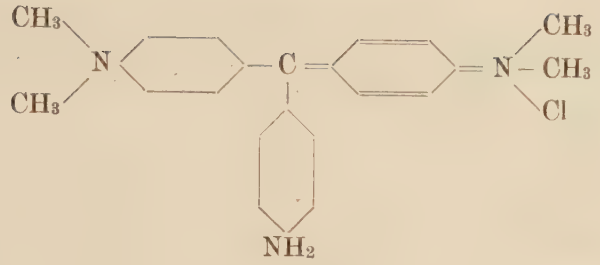
Acyl-alkyl-auramin-chlorhydrat [3]) blau

[1]) B. 35, S. 2619.
[2]) Ann. 381, S. 253.
[3]) Ann. 381, S. 256.

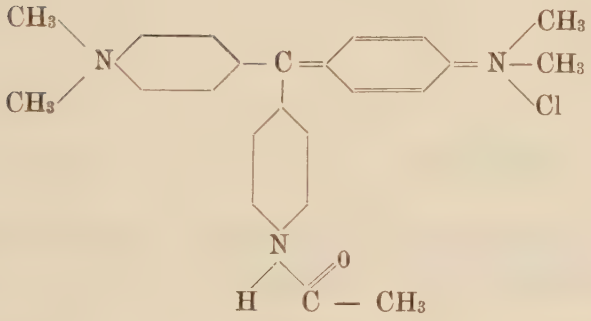
Ersatz des Wasserstoffatoms durch Chlor (II) führt also zu einem rein blauen Körper, während ungesättigte Kohlenstoffradikale (III) die Farbe bis Grün vertiefen. Alle diese Substituenten gehören zu der Klasse der sogenannten chromophoren Gruppen. Das gelbe Auramin unterscheidet sich nun von dem Körper I durch Einführung einer auxochromen Amidogruppe für Wasserstoff, worauf kürzlich Straus hingewiesen hat. Seine Farbe wäre nach den Ausführungen der vorliegenden Arbeit also als ein bis zu Gelb vertieftes Grün anzusprechen. Diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn durch Veränderungen dieser Amidogruppe, die nach der allgemeinen Erfahrung ihre auxochrome Wirkung abschwächen, hier ein Rückschlag der Farbe nach Blau oder Grün, also scheinbar eine enorme Farbvertiefung hervorgerufen wird. Eine solche Veränderung der Amidogruppe besitzen wir in der Acetylierung. Tatsächlich sind nun die Farbsalze acetylierter Auramine (IX und X) blau bis grün, und diese Erscheinung, weit entfernt als Einwand gegen die chinoide Formulierung der Farbstoffe verwendbar zu sein, wie dies kürzlich Semper versuchte, [1]) bildet im Gegenteil für sie eine gute Stütze.

Genau der gleichen Erscheinung begegnen wir übrigens wieder beim Farbsalz des Tetramethyltriamidotriphenylcarbinols, das violett ist, acetyliert aber auf die Farbe des Malachitgrüns zurückgeht.

[1]) Z. f. ang. Chem. 1910. I. 989.



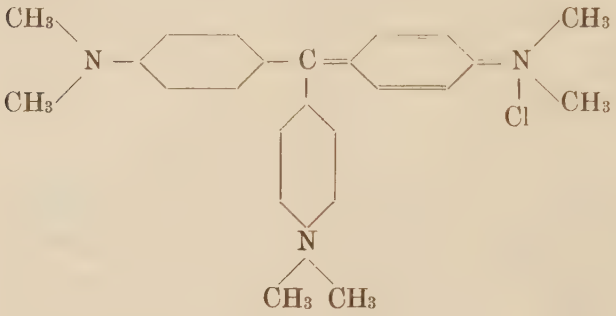
violett



blaugrün

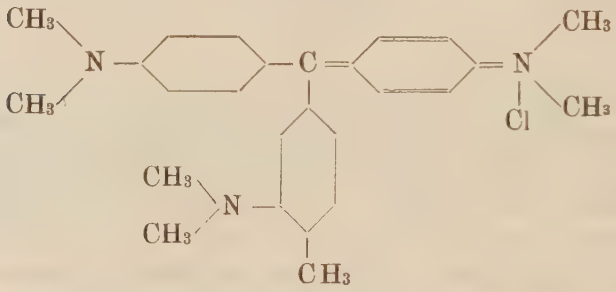
Ähnliche bis jetzt schwer verständliche Übergänge bietet ein Vergleich entsprechender Farbstoffe aus der Reihe des Di- und Triamidotriphenylmethans. Während, wie erwähnt, die Farbvertiefung im grossen ganzen auch der Zahl der Auxochrome einigermassen parallel geht, finden wir hier die auffallende Erscheinung, dass schon von den Muttersubstanzen das Triamidoderivat, das Fuchsin, mit zwei auxochromen Amidogruppen, schwächer gefärbt ist als das Döbner'sche Violett mit nur einer Amidogruppe. Das gleiche wiederholt sich in der Reihe der alkylierten Farbstoffe. Das Krystallviolett ist, wie der Name sagt, violett, das entsprechende

Diamidoderivat, das Malachitgrün grün, also tiefer gefärbt. Die Einführung der dritten Amidogruppe bedingt also hier scheinbar Farbabschwächung.



Krystallviolett violett

Allerdings ist die Erscheinung an die Parastellung gebunden, denn das Metaderivat [1])



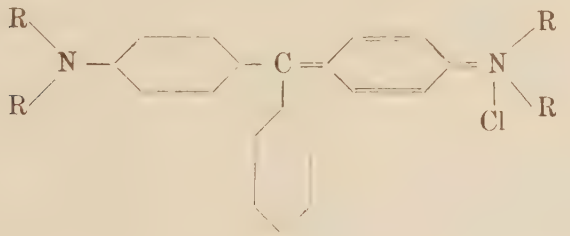
Dimethyl-meta-amido-para-methyl-malachitgrün blaugrün

zeigt ein der neueingeführten Dimethylamidogruppe

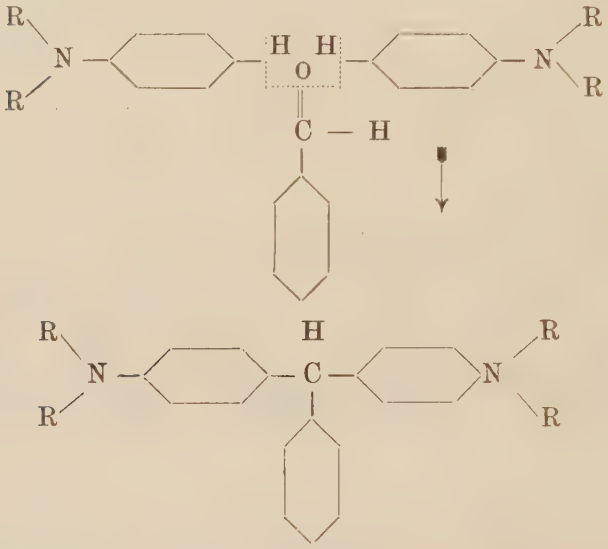
[1]) Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. S. 119.

normal entsprechendes Grün, also in Bezug auf das Malachitgrün eine vertiefte Nüance. Auch hier könnte die entwickelte Hypothese insofern eine Klärung bringen, als das Rot des Fuchsins als ein Rot höherer Ordnung, d. h. ein bis über Gelb hinaus nach Rot vertieftes Grün zu betrachten wäre. Dies würde bedingen, dass durch eine nicht zu weitgehende Farbvertiefung, wie sie die Einführung einer neuen Amidogruppe in die Parastellung des dritten Kerns bedingt, die grüne Farbe des Malachitgrüns nur bis Gelb müsste verschoben werden können, d. h. es müssten gelbe, am Stickstoff vollständig alkylierte Farbstoffe auch des Diamidotriphenylmethans darstellbar sein. An diesem Punkt habe ich versucht mit dem Experiment einzusetzen und durch eventuelle Bestätigung dieser einen Folgerung die ganze Hypothese selbst auf eine experimentelle Basis zu stellen.

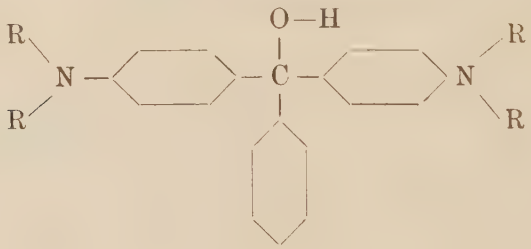
Ob sich tatsächlich die Farbe durch Erschwerung der Auxochrome von Grün nach Gelb vertiefen lässt, wurde an einer Reihe von di- und tetra-alkylierten und arylierten Derivaten des Döbner'schen Violetts, also Analogen des Malachitgrüns und Viridins



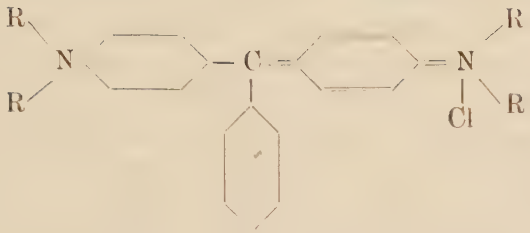
geprüft. Zur Synthese solcher Körper stehen drei Methoden zur Verfügung. Erstens die Kondensation von Benzaldehyd mit am Stickstoff substituierten Anilinen mittels Chlorzink,



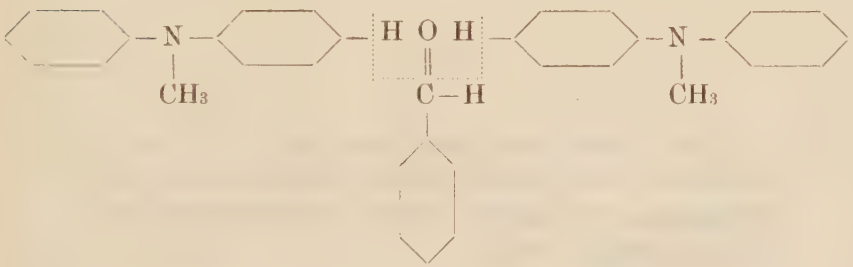
und Oxydation der entstehenden Triphenylmethanderivate zu den Carbinolen resp. Farbsalzen.



resp.



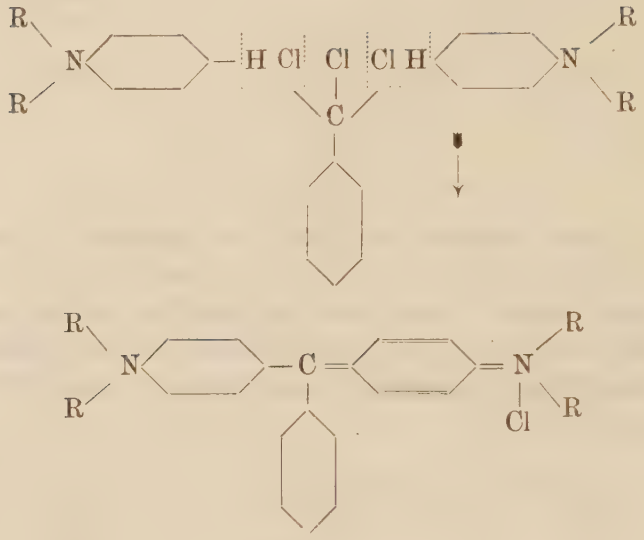
Diese Methode wird bei der Herstellung von Malachitgrün aus Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Erfolg benutzt. Aber schon die erste Stufe verlief bei dem einfachsten der darzustellenden Körper, dem Dimethylviridin, aus Methyldiphenylamin und Benzaldehyd nicht sehr glatt.



Krystallisierte Körper erhielt ich nicht. Die nachfolgende Oxydation müsste die Schwierigkeit, zu reinen Körpern zu kommen, noch sehr vergrössern. Es ist bekannt, dass dabei leicht Alkyl abgespalten werden kann, und diese Gefahr ist, wie unten gezeigt wird, beim Methyldiphenylamin besonders gross.

Die zweite Methode beruht auf der Einwirkung von Benzotrichlorid auf substituierte Aniline bei Gegen-

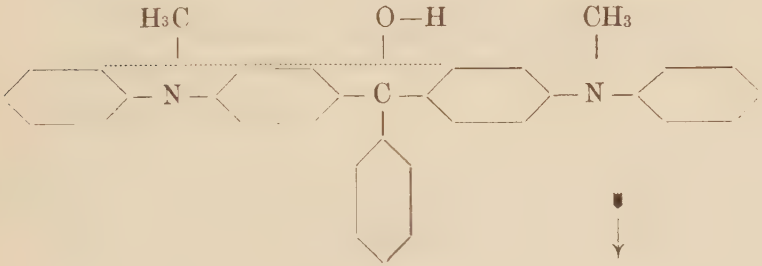
wart von Chlorzink.



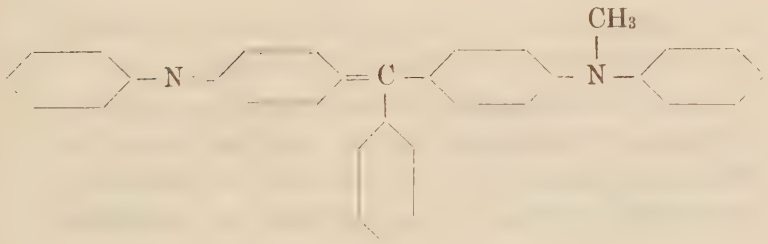
Methyldiphenylamin und Benzotrichlorid wirkten bei Gegenwart von Chlorzink leicht aufeinander ein unter Bildung von Farbstoffen, die als Chlorzinkdoppelsalze erhalten werden konnten.

Die Nüancen erschienen auffallenderweise etwas blaustichiger als beim Viridin. Gut charakterisierte und sicher einheitliche Körper waren aber nicht zu erhalten. Vor allem war die Base nicht zum Krystallisieren zu bringen. Auch wenn sie aus möglichst gereinigtem Farbsalz gewonnen war, war sie doch nie farblos, wie sie es als echtes, vollkommen am Stickstoff substituiertes, Carbinol sein müsste, sondern immer braun, als ob ihr eine Imidbase beigemengt wäre, die aber nur von

einem unvollständig alkylierten Farbstoff herrühren konnte. Dafür spricht auch folgende Beobachtung. Setzt man die Base, wie es auch bei der Darstellung nötig ist, mehrmals aus einem ihrer Salze durch Behandeln mit Alkali und einem organischen Lösungsmittel in Freiheit, so wird sie dunkler, und ihre alkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure immer grünstichiger, dem Viridin ähnlicher. Offenbar spaltet sich Methyl als Methylalkohol ab,

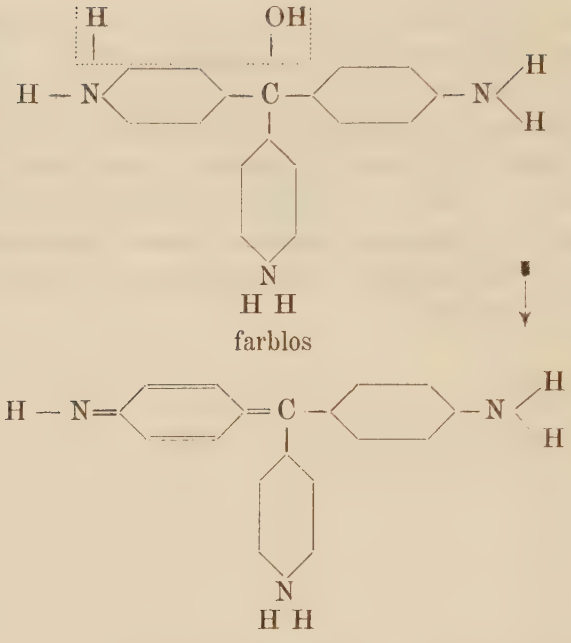


farblos



braun

ganz analog der Bildung des Diaminofuchsonimins, der sogen. Homolkabase, aus Pararosanilin.



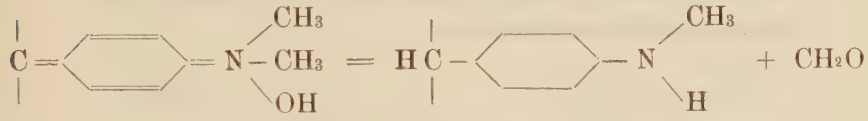
Dem entsprechen die Analysenwerte durch ein Zuviel an Kohlenstoff und zu wenig an Wasserstoff.

Diese Erklärung der Erscheinung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass das Methyl im Methyldiphenylamin sich auch bei anderen Reaktionen leicht abspalten lässt, so z. B. weitaus am leichtesten von allen $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N - CH_3$ Derivaten mit Jodwasserstoff.

Auch Homolka machte die gleiche Beobachtung [1])

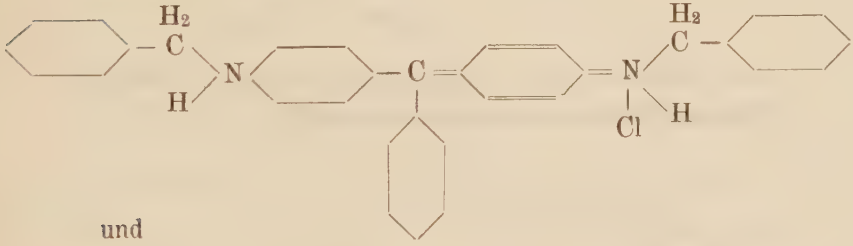
[1]) Ann. 372. S. 115.

am Krystallviolett. Bei öfterem Überführen des Salzes in die Base entsteht eine gefärbte Base, und die Farbe der Salze verliert an Intensität. Homolka führt dies auf eine Abspaltung von Formaldehyd und Bildung von Leukokörpern zurück

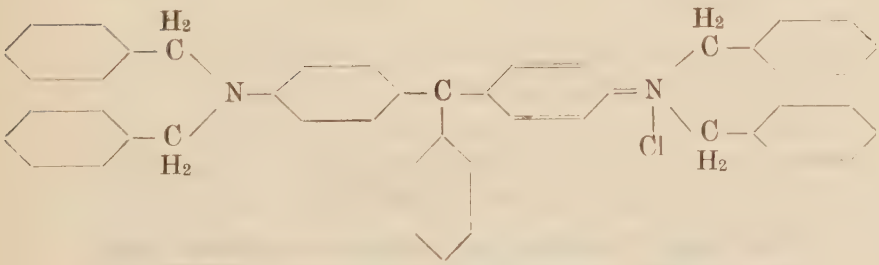


Baeyer[1]) bestätigte diese Angaben.

Auch Benzylanilin und Dibenzylanilin wurden mit Benzotrichlorid und Chlorzink verschmolzen. Die entstandenen Farbstoffe



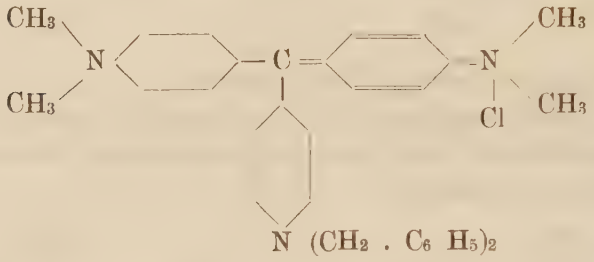
und



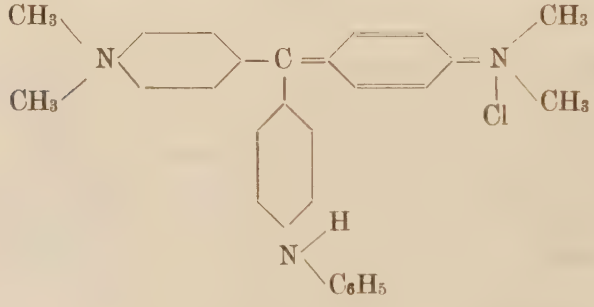
[1]) Ann. 372. 116.

Nach Beendigung obiger Versuche erschien eine Arbeit von Nölting u. Saas [B. 46 (1913) S. 952] in der sie über die gleichen Beobachtungen am Krystallviolett berichten.

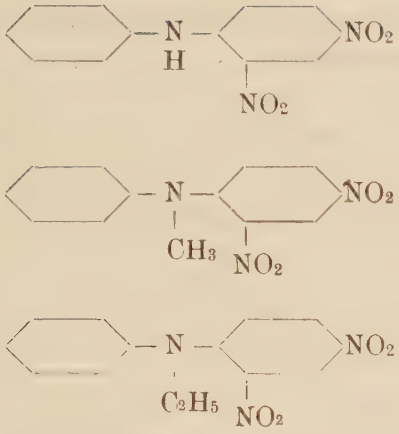
waren in der Nüance dem Malachitgrün ähnlicher als dem Viridin und entsprachen so der allgemeinen Erfahrung, dass eine Phenylgruppe mehr bathochrom wirkt als selbst zwei Benzylgruppen, obwohl diese ein grösseres Molekulargewicht besitzen. So z. B. liegt ja auch das Absorptionsspektrum des Tetramethyl-dibenzyl-pararosanilin-chlorids



dem violetten Ende des Spektrums näher als das des Tetramethyl-phenyl-pararosanilin-chlorids

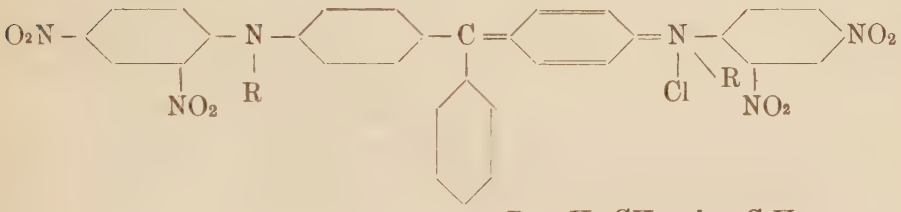


was einer Vertiefung der Farbe von Violett nach Blau-Violett entspricht. Die Alkylierung der am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatome des Viridins wirkt also offenbar nicht in dem beabsichtigten Sinn.



Die Methode wurde noch auf substituierte Diphenylamine übertragen. Beim Verschmelzen von Dinitrodiphenylamin, Dinitrophenylmethyl- und Dinitrophenylaethyl-anilin, dargestellt durch Kondensation von Anilin, Methyl- und Aethyl-anilin mit 2. 4. Dinitrochlorbenzol,

hätten die Körper

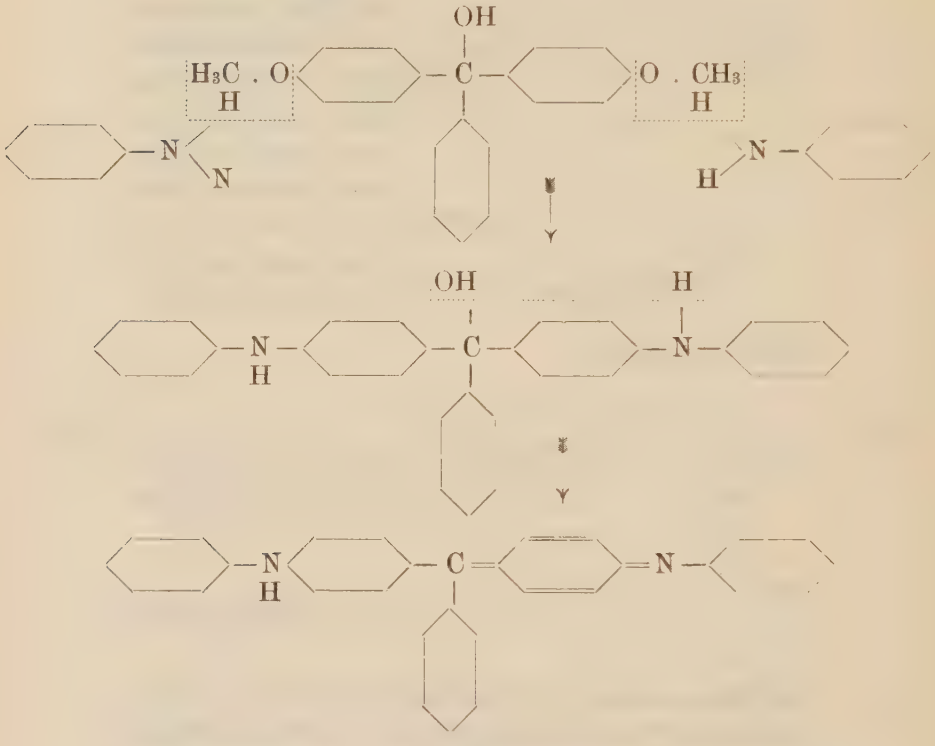


R = H, CH_3 oder C_2H_5

sich bilden müssen. Die entstehenden Farbstoffe schienen sehr gelbstichig zu sein. Es war aber nichts einheitliches zu isolieren. Ebensowenig gelang es, aus Benzotrichlorid und Parachlordiphenylamin das Diparachlorviridin zu erhalten. Es scheint also die Döbner'sche Methode für Diphenylaminderivate nicht geeignet zu sein. Ein Teil dieser Farbstoffe wurde später auf anderem Wege erhalten und ist dort besprochen.

Die dritte, die Baeyer'sche Methode, besteht in

der Einwirkung von Anilin auf Dianisylphenylcarbinol bei Gegenwart von Benzoesäure.

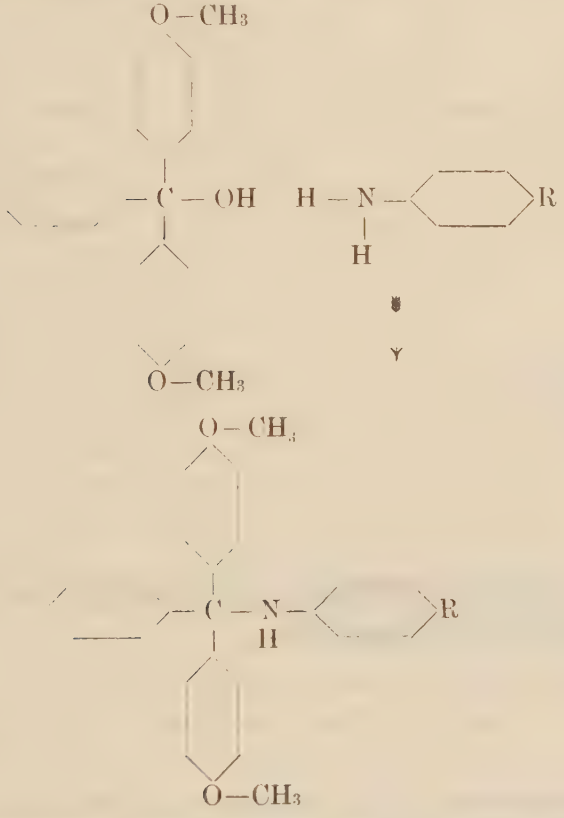


Diese Methode ist auf substituierte Aniline anwendbar und ermöglichte so die Darstellung von substituierten Viridinen.

Verlauf und Aufarbeitung der Schmelzen.

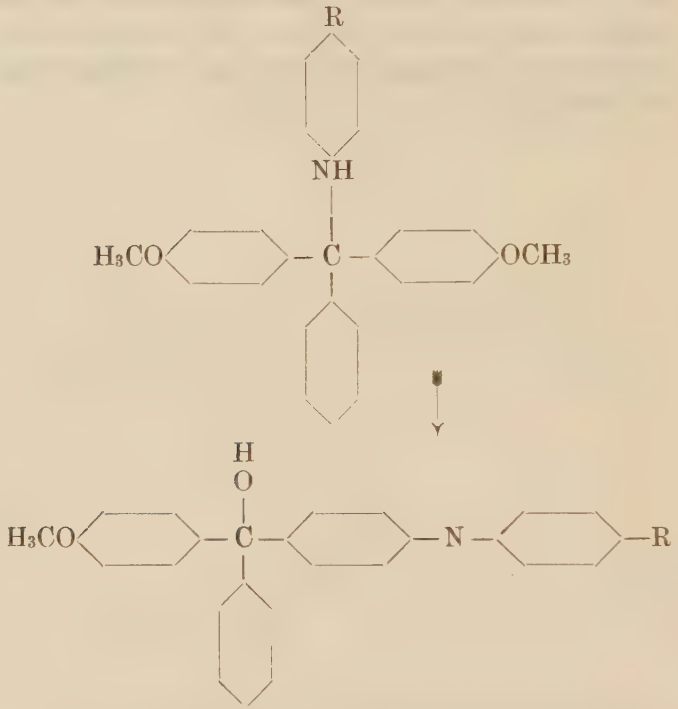
Die Schmelzen werden in kleinen Rundkolben mit sehr weitem, nicht zu kurzem Hals ausgeführt. Durch

ein durchlochtes Uhrglas als Deckel wird ein Thermometer eingeführt, das als Rührer dient. Nur bei der Darstellung des Viridins selbst genügt Wasserbadtemperatur, bei den anderen muss im Ölbad auf 120 – 160° erhitzt werden. Die Schmelzen färben sich zunächst gelb bis braun, indem sich wohl zunächst das Anilid bildet.

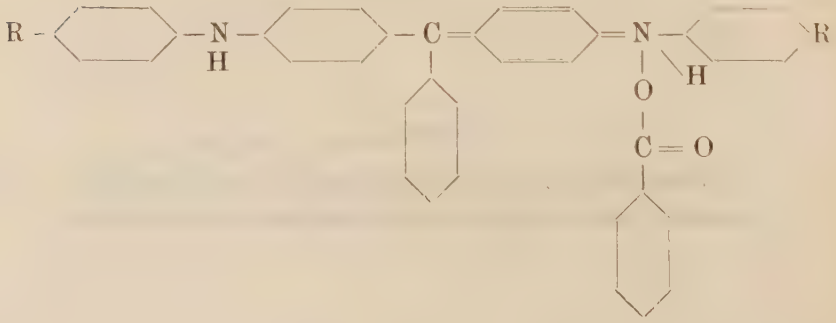


Dann tritt Farbstoffbildung ein, die meist deutlich in zwei Phasen verläuft. Die Schmelzen färben sich rot

und sehr bald blau. Vermutlich hat sich nun der Körper gebildet, in dem erst eine Methoxygruppe durch Anilin ersetzt ist.



Die blaue Farbe geht allmählich in Grün über unter Bildung des Endproduktes.



Schliesslich wird die Schmelze so dunkel, dass Schlüsse über den Verlauf der Reaktion nicht mehr zu ziehen sind.

Um den Fortgang der Reaktion zu verfolgen, werden Proben in folgender Weise genommen: Mit einem Glasstab wird etwas von der zähen Masse herausgenommen, in Aceton gelöst und in der Kälte mit dem doppelten Volum 50%iger Salzsäure versetzt. Es fallen gefärbte Flocken von Farbstoffchlorid und Benzoesäure aus, die abfiltriert werden. Diese sind im Anfang der Reaktion violett bis blau, zum Schluss rein grün gefärbt. Zuweilen bleiben jedoch die Flocken auch nach Beendigung der Reaktion blau oder violett. Dies beruht aber auf physikalischer Ursache, da auch reines Farbstoffchlorid, wenn es fein verteilt ist, in dünner Schicht violett bis blau durchsichtig erscheint. Die Lösung der Flocken in Alkohol und etwas Salzsäure soll rein grün sein, nicht mehr blaustichig. Wird die Schmelze zu lange oder zu hoch erhitzt, so wird die Farbe wieder mehr bläulich. Das Filtrat der Flocken ist im Anfang der Reaktion rötlich oder bläulich gefärbt, später grünlich oder farblos.

Ein gutes Kennzeichen bildet auch die Farbe der Iminbase. Etwas von den Flocken wird mit Benzol und verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die Benzollösung, welche das Imin enthält, soll schön rotbraun sein. Zuerst ist sie mehr gelbbraun. Ist zu hoch oder zu lang erhitzt worden, so wird sie wieder mehr violett.

Die weitere Aufarbeitung besteht zunächst in der Entfernung von überschüssigem Amin und Benzoesäure. Es empfiehlt sich nicht sehr, dies durch Dampfdestillation mit Alkali zu bewerkstelligen, da die Farbstoffbasen das

Amin hartnäckig festhalten, und zu langes Erhitzen die Basen noch mehr verschmiert. Deshalb wird besser zunächst die Base durch Behandeln mit Alkali und Benzol oder Äther in Freiheit gesetzt, wobei die Benzoesäure zugleich entfernt wird. Der Rückstand, bestehend aus Farbbase und Amin, wird in Alkohol oder Aceton aufgenommen, und das Farbsalz durch Zusatz von Säure ausgefällt. Temperatur, Mengenverhältnisse und Konzentration der Säure lassen sich in jedem einzelnen Fall so bemessen, dass das salzsaure Amin noch in Lösung bleibt, während das Farbsalz ausfällt. Man reinigt die meist recht schwer löslichen Chloride zunächst am besten durch Auslaugen mit organischen Lösungsmitteln. Sie können dann aus Aceton umkrystallisiert werden. Fast alle krystallisieren mit dem betreffenden Lösungsmittel, sie kommen deshalb aus jedem Lösungsmittel in anderer Form und mit anderem Aussehen heraus. Alle zeigen schönen metallischen Oberflächenglanz. Die Schmelzpunkte liegen durchweg sehr hoch.

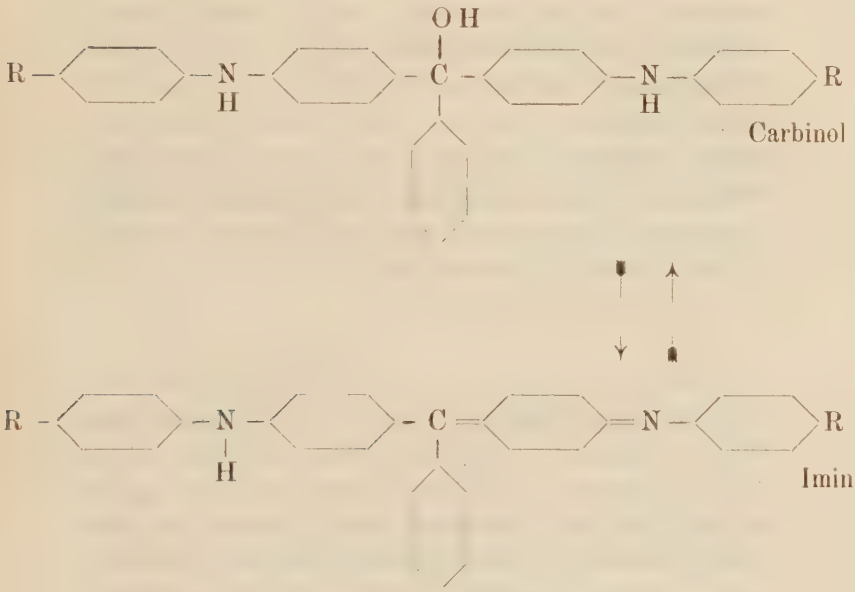
Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich häufig statt des verlustreichen Umkrystallisierens Umwandlung in das Pikrat, das aus einigermassen gereinigtem, wenn auch nicht krystallinischem Chlorid auf dem Umweg über die Base dargestellt, leicht krystallinisch wird und dann leicht sehr rein zu erhalten ist.

Alle Pikrate zeigen Polymorphie, die am besten bei dem Diparaaethoxyviridin zu beobachten ist. Bei einigen Viridinderivaten sind auch die Pikrate noch nicht völlig rein. Sie werden dann auf dem Umweg über die unten beschriebenen reinen Iminbasen gereinigt.

Die Schmelzen verlaufen bei einigen Farbstoffen sehr unregelmässig ohne ersichtlichen Grund, die Ausbeute an reinem Pikrat wechselt daher sehr.

Die Farbbasen.

Den Farbstoffen der Viridinklasse entsprechen zwei Farbbasen: die gefärbten Imine und die farblosen Carbinole.

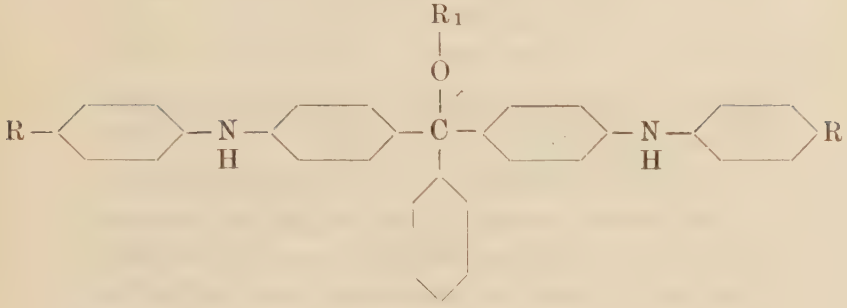


Die Darstellung reiner Iminbasen gelingt leicht aus den Pikraten, auch wenn diese noch nicht völlig rein sein sollten. Sie werden hierzu durch Schütteln mit

Alkali und einem organischen Lösungsmittel zersetzt. Dabei können sich durch Anlagerung von Wasser an die entstandenen Imine Carbinole bilden. Daher müssen die durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnenen Iminbasen noch kurze Zeit mit Xylol gekocht werden. Dadurch gehen die Carbinole, wie weiter unten ausgeführt wird, durch Wasserabspaltung wieder in die Iminbasen über. Schliesslich wird mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Die Basen ähneln sich im Verhalten und Aussehen sehr. Sie bilden meist dunkelrotbraune Nädelchen mit grünem Glanz, die in dünner Schicht zuweilen rot bis violett durchsichtig sind. Alle enthalten Krystallbenzol und müssen zum Teil zur Analyse erst im Wasserstoffstrom auf etwa 105° erhitzt werden. Mit Säuren geben die Imine sofort wieder die Farbsalze. Wenn die Basen längere Zeit unter einem feuchten Lösungsmittel stehen, so nehmen sie allmählich Wasser auf und gehen in Carbinole über.

Zur Darstellung der Carbinole geht man bequemer direkt von den Chloriden oder Pikraten aus. Diese werden in viel Pyridin gelöst und Benzol oder Äther zugegeben. Unter gutem Schütteln lässt man in der Kälte langsam verdünntes Alkali zutropfen, bis alles Chlorid zersetzt ist. Das Pyridin wird durch Schütteln mit viel Wasser möglichst entfernt. Aus der Äther- oder Benzol-Lösung werden die Carbinole mit Petroläther abgeschieden. Aber nur das Diparanitro- und Diparaphenyl-Viridin ergaben reine krystallisierte Carbinole, alle anderen waren ölig und schmierig.

Die Äther der Carbinole



bilden sich, wenn die Chloride mit absolutem Alkohol und alkoholischem Kali oder Alkoholat bis zur Farblosigkeit erhitzt werden. Die entstandenen Äther scheinen beim Ausspritzen mit Wasser häufig fest und krystallinisch auszufallen. Sie sind aber immer kochsalzhaltig, und wenn man sie mit Äther von diesem trennt, werden sie beim Eindampfen oder Ausfällen mit Petroläther nicht mehr fest. Nur der Äther des Paraphenyl- und Paranitro-viridins krystallisiert.

Bei längerem Stehen bräunen sich die Äther, offenbar unter Imidbildung durch Abspaltung von Alkohol. Schneller erfolgt diese beim Erhitzen mit Xylol. Mit Säuren geben die Äther sofort wieder die Farbsalze.

Nach diesen Methoden wurden die Basen und Farbsalze von folgenden Viridinen dargestellt:

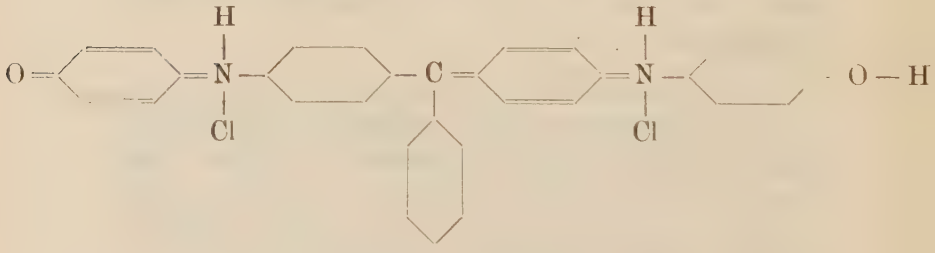
Di p Methyl-Viridin
„ p Chlor- „
„ o Chlor- „
„ p Brom- „

Di p Phenyl-Viridin
„ p Methoxy- „
„ p Äthoxy- „
„ p Nitro- „

und das Viridin des Naphtalins. Auf einem abweichenden Weg auch das Tetranitro-Viridin.

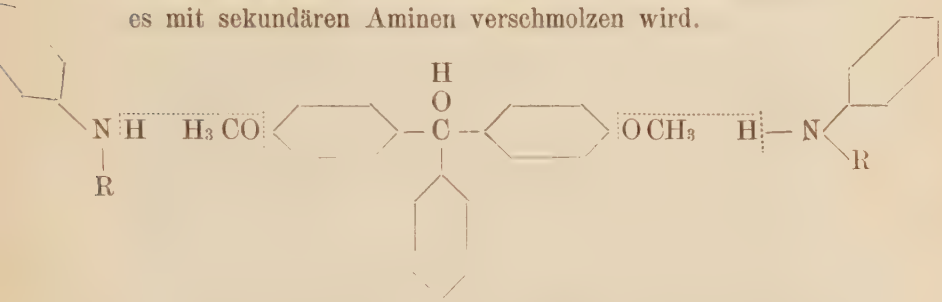
Alle diese Farbstoffe, auch das Viridin selbst, sind in ihrer Nuance einander so ähnlich, dass das unbewaffnete Auge sie nicht unterscheiden kann. Nur das Paranitroviridin ist deutlich gelbstichiger, doch beweist dies nicht viel für die zu untersuchende Frage, weil mit der Nitrogruppe ein neuer Chromophor eingeführt wird.

Als versucht wurde, in das Viridin neue Auxochrome einzuführen z. B. durch Verschmelzen von Paraamidodimethylanilin oder Paraamidophenol, entstanden ganz andere Nuancen. Mit Paraamidophenol z. B. ein blauer Farbstoff, vermutlich

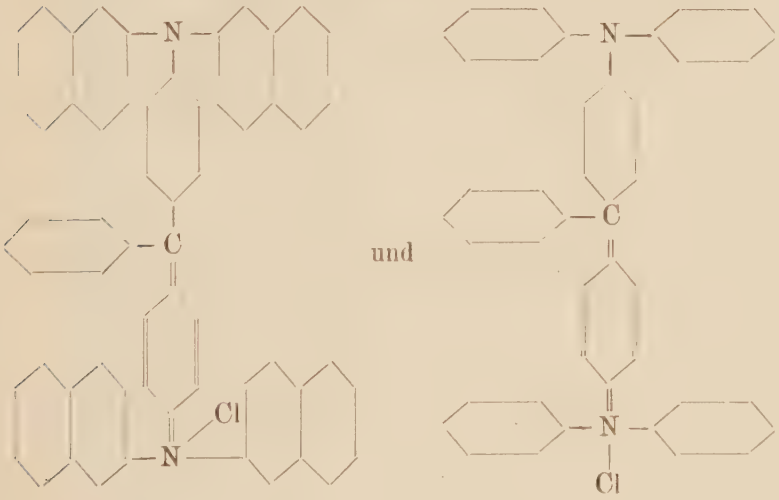


Auch Alphanaphtylamin und Metanitranilin wurden mit dem Carbinol verschmolzen und ergaben Farbstoffe, die im allgemeinen sich wie die anderen Viridine verhielten, doch war die Ausbeute sehr klein, und die Reinigung wegen vieler Nebenprodukte sehr schwierig.

Es sind schon Versuche erwähnt, mit Benzotrichlorid zu am Stickstoff vollständig alkylierten Viridinen zu kommen, die möglicherweise die Farbvertiefung zeigen konnten. Die Darstellung auf diesem Weg war wie bereits erwähnt nicht möglich. Die gleichen Farbstoffe müssen aus dem Dianisylphenylcarbinol entstehen, wenn es mit sekundären Aminen verschmolzen wird.



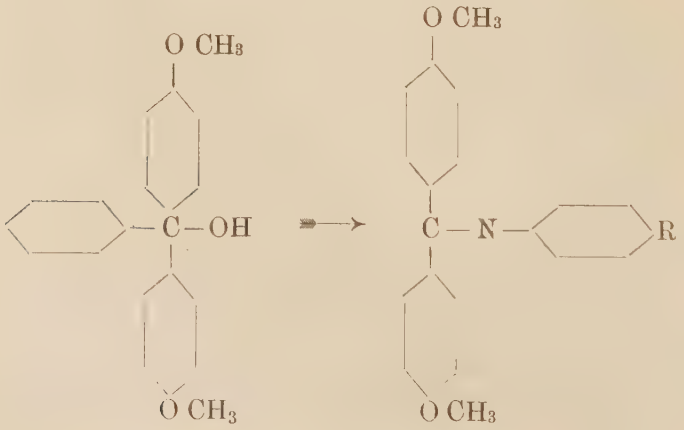
Hierbei konnten auch Farbstoffe entstehen, die auf dem ersten Weg überhaupt nicht erhältlich sind z. B. solche, in denen die Amidogruppen durch zwei Phenyl- oder Naphtyl-Reste substituiert sind.



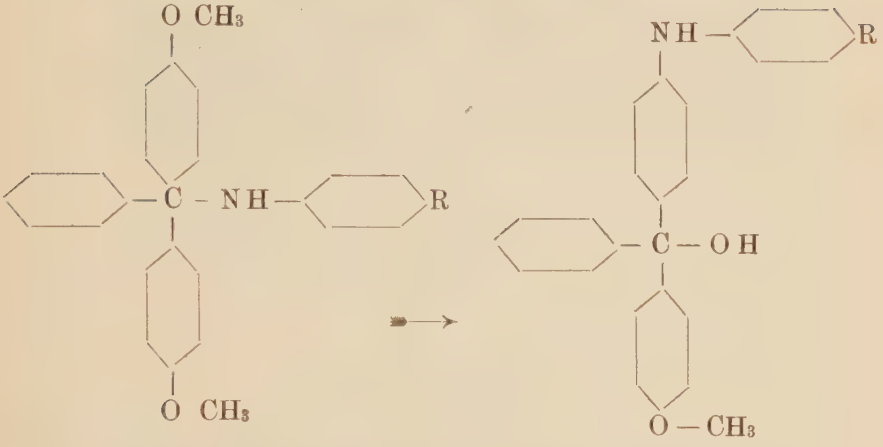
Leider gelang es auf keine Weise, das Anisylphenylcarbinol mit sekundären Aminen in Reaktion zu bringen; auch nach langem Erhitzen blieb bei Aethylanilin und erst recht bei Diphenylamin die Farbstoffbildung aus. Als Methylanilin mit Dianysylcarbinol und Benzoesäure unter Druck erhitzt wurde, bildete sich zwar eine gefärbte Schmelze. Dabei entstanden aber mehr rot und blaustichige Farbstoffe, deren Gemisch nicht zu trennen war. Auch Versuche mit anderen Kondensationsmitteln, z. B. Chlorzink, hatten keinen besseren Erfolg.

In der schwächeren Basizität der sekundären Amine kann der Grund nicht liegen, denn die Reaktion gelingt, wenn auch langsamer und nicht so glatt, ja auch mit Para- und Meta-Nitranilin, die sicher nicht stärker basisch sind als Methylanilin.

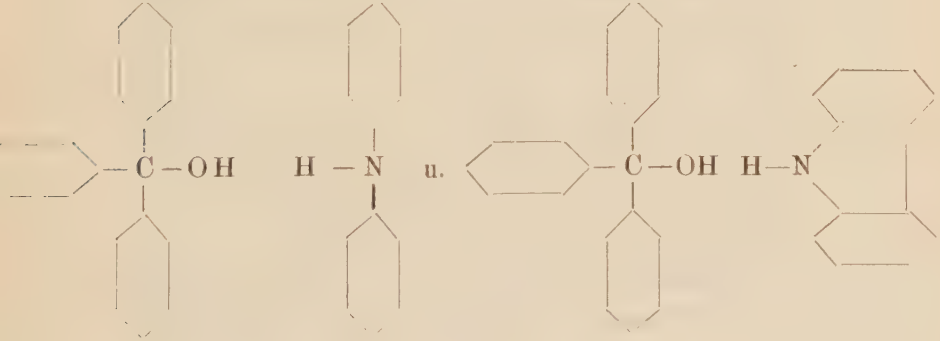
Der Misserfolg könnte dann noch auf sterische Verhältnisse zurückzuführen sein. Wie Baeyer gezeigt hat, bildet sich zunächst aus dem Carbinol und dem Anilin ein Anilid,



das sich unter dem Einfluss der Benzoesäure in

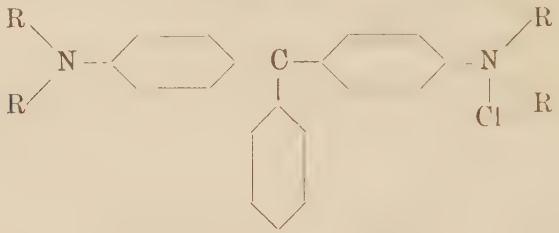


umlagert. Diese Anilidbildung könnte vielleicht durch sterische Gründe erschwert sein. Dafür schien zunächst die Beobachtung zu sprechen, dass auch Ortho-nitranilin nicht reagiert, im Gegensatz zu Para- und Meta-nitranilin. Dagegen reagieren, wie erwähnt, Ortho-chloranilin und Alpha-naphtylamin bei den orthosubstituierten Aminen. Auch Carbazol, bei dem event. die räumliche Beeinflussung geringer sein konnte,



trat nicht in Reaktion. Eine allgemeine Regel ist also unter keinem Gesichtspunkt aufzustellen.

Damit war es leider bis jetzt unmöglich, ein Döbnersches Violett aufzubauen, bei dem alle Wasserstoffatome durch Phenyl- oder Naphtylreste substituiert sind.



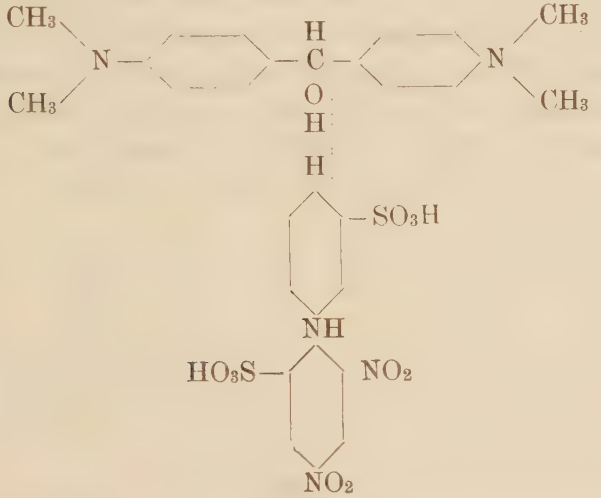
R = Phenyl oder Naphtyl

Allerdings ist nach dem geringen Erfolg, den der Ersatz des Phenyls im Viridin durch Biphenyl hatte, die Aussicht, in diesen Körpern gelbe Farbstoffe zu erhalten, gering.

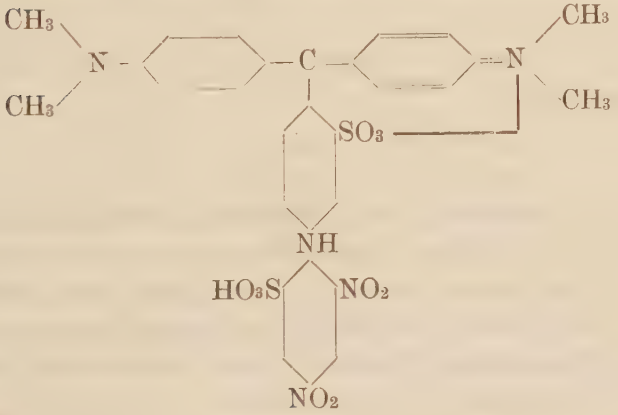
Das zum Ausgangspunkt gewählte Malachitgrün war eben wenig geeignet, die Möglichkeit zu beweisen, durch Erschwerung der Auxochrome von grünen zu gelben Körpern zu gelangen. Trotzdem in ihm die Auxochrome durch vier Methylgruppen erschwert sind, ist es doch eigentlich mehr blau als grün. Etwas besser wäre der Erfolg vielleicht geworden, wenn man von dem Paranitromalachitgrün ausgegangen wäre. Das beste Ausgangsmaterial böte natürlich ein grüner Farbstoff mit freien Amidogruppen. Doch steht uns ein solcher, von dem sich auch einigermassen leicht reine Derivate herstellen lassen müssen, nicht zur Verfügung.

Nun liegt in einem Farbstoff, der als Algamagrün im Handel ist, ein Malachitgründerivat vor, das mindestens

so gelbstichig ist wie das Viridin. Seine Leukoverbindung wird nach D. R. P. 186 989 erhalten durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dinitrodiphenylamindisulfosäure [1]).

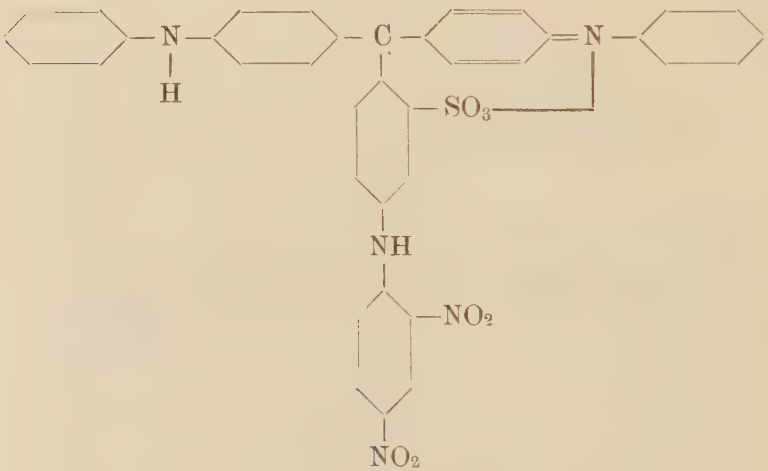


Danach hat der Farbstoff selbst folgende Konstitution:



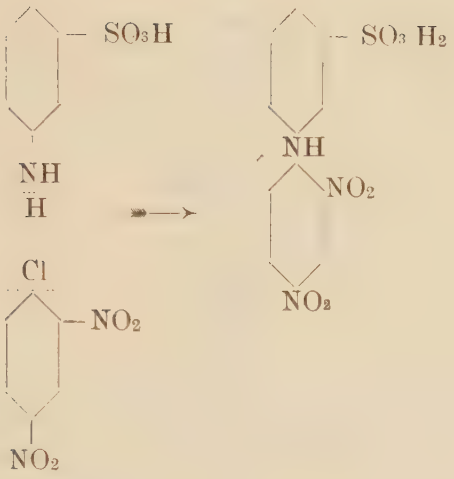
[1]) Handbuch von Friedländer, B. IX, S. 196.

Es ist also ein Patentblau, in dem die nach blau ziehende Wirkung der Sulfogruppe in Orthostellung durch die nach gelb ziehende des Dinitranilins kompensiert erscheint. Wenn nun dieser Körper schon so gelbstichig ist wie das Viridin, und wenn man den Unterschied zwischen diesem und dem Malachitgrün bedenkt, so kann man annehmen, dass man durch Ersatz der 2 Dimethylamidogruppen durch zwei Anilido- oder Naphthylamidogruppen zu einem grünstichigen Gelb kommen muss. Ich versuchte deshalb folgenden Körper aufzubauen:

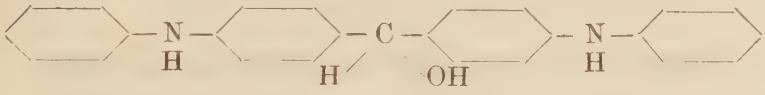


Er entspricht dem Algamagrün bis auf das Fehlen der nicht in Orthostellung zum Methankohlenstoff stehenden Sulfogruppe, die für die Farbe keine Rolle spielt.

Die eine Komponente wurde analog der im genannten Patent gegebenen Vorschrift durch Kondensation von Methanilsäure und Dinitrochlorbenzol

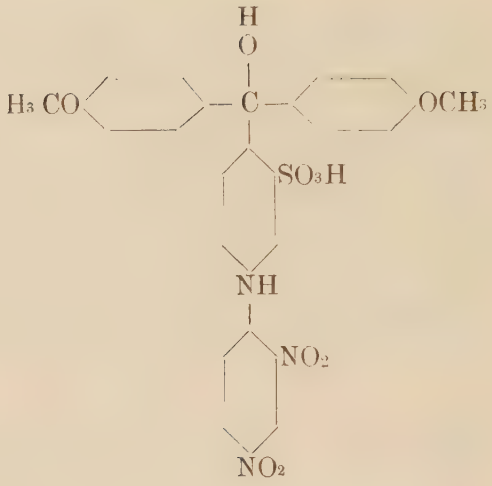


gewonnen. Dagegen gelang es nicht, die andere Komponente, das Diparaanilidobenzhydrol



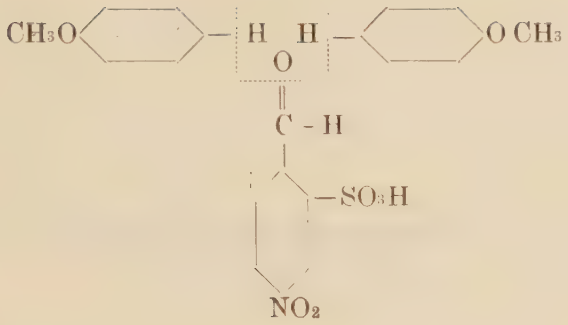
darzustellen. Ich versuchte dies durch Erhitzen von Diparamethoxy-benzydrol oder -benzophenon mit Anilin und Benzoesäure, also nach Art der Baeyer'schen Viridinsynthese. Ich erhielt auch eine braungefärbte, nicht feste Base, die mit Säure intensiv blau wurde, also vermutlich das gesuchte Hydrol darstellte oder enthielt, doch waren keine einheitlichen, krystallinischen, gut charakterisierten Körper zu erhalten.

Um die Darstellung des Ketons zu umgehen und die Auxochrome auf die bei den Viridinen benutzte Weise einführen zu können, suchte ich den Körper

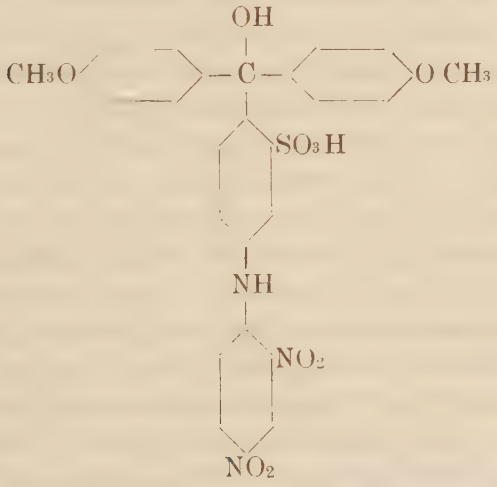


aufzubauen. Dieser sollte dann mit Anilin oder substituierten Anilinen und Benzoesäure erhitzt werden und so die gesuchten Farbstoffe liefern.

Für die Synthese des genannten Carbinols bieten sich zwei Wege. Einmal die Kondensation von Diparamethoxybenzophenon oder dem entsprechenden Hydrol und Dinitrodiphenylaminsulfosäure. Sie führte nicht zum Ziel, obwohl verschiedene Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid versucht wurden, die alle in der Technik mit Erfolg zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Michler'schem Keton oder Hydrol angewendet werden. Dann konnte man an eine Methode denken, die sich an die Darstellung des Dianisylphenylcarbinols nach Baeyer anschloss. Paranitrobenzaldehydorthosulfosäure wird mit Anisol kondensiert zu



Nach der Oxydation zum Carbinol wird die Nitrogruppe reduziert, und die so entstandene Diparamethoxyparaamido-triphenylcarbinolorthosulfosäure mit Dinitrochlorbenzol kondensiert.



Indessen gelang die Kondensation von Anisol mit dem genannten Aldehyd weder mit Schwefelsäure noch mit Chlorzink.

Experimenteller Teil.

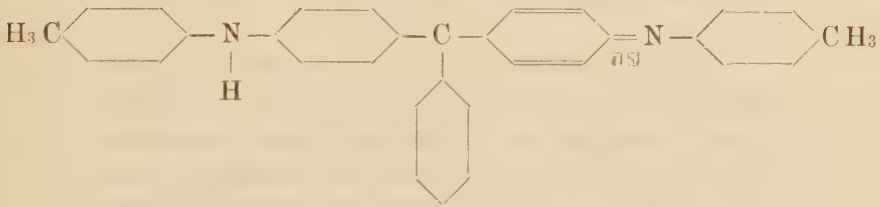
Dianisylphenylcarbinol.

Dieser Körper wird nach der von Baeyer gegebenen Vorschrift [1]) durch Oxydation von Dianisylphenylmethan [2]) mit Bleisuperoxyd in Eisessiglösung dargestellt. Hierbei empfiehlt es sich sehr, nur ganz reine Materialien zu benutzen. Den zur Oxydation nötigen, gegen Bleisuperoxyd beständigen Eisessig erhält man am besten aus Essigsäureanhydrid. Dieses wird mit der berechneten Menge Wasser unter Zusatz von 1 % konzentrierter Schwefelsäure verseift und der entstandene Eisessig von der Schwefelsäure abdestilliert. Zur Reinigung des rohen Carbinols führt man es in das Chlorid über und krystallisiert dieses mehrmals aus Äther um. Um Impfkrystalle des Carbinols zu bekommen, ist noch eine weitere Reinigung des Chlorids angebracht. Eine kleine in Äther gelöste Menge wird mit einer ätherischen Lösung von Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid versetzt Das ausfallende Doppelsalz krystallisiert man aus Nitrobenzol und Äther um. Das aus diesem gewonnene Carbinol krystallisiert dann aus Äther-Petrol-

[1]) Baeyer. Gesammelte Werke S. 910.
[2]) Ber. 35 1200.

äther beim langsamen Verdunsten aus. Der grössere Teil des rohen Carbinols wird aus Äther mit Petroläther fraktioniert gefällt. Die mittlere Fraktion löst man wieder in Äther und fällt unter Impfen erneut mit Petroläther. Schmelzpunkt 77—78°.

Derivate des Paratolylamidofuchsonparatolylimins.
(Diparamethylviridin.)



Ein Mol. Dianisylphenylcarbinol, 3—4 Mol. reines Paratoluidin und 3 Mol. Benzoesäure werden eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Schmelze färbt sich braun, rötlich und schliesslich grünblau. Sie wird noch weitere zwei Stunden im Oelbad auf ca. 120° erhitzt. Die Schmelze ist jetzt tief dunkelgrün geworden. Man giesst die Masse noch flüssig in einen grösseren Kolben und destilliert in diesem nach Zugabe von Natronlauge mit Dampf. Das zurückbleibende schmierige Produkt wird in Aceton oder Methylalkohol bis auf geringe harzige Massen gelöst und mit dem doppelten Volum 50 %iger Salzsäure versetzt. Das Chlorid fällt zunächst als dunkel gefärbte Schmiere aus, die man von der Flüssigkeit trennt und nochmals mit warmer, verdünnter Salzsäure behandelt, um alles Toluidin herauszulösen. Das Farbsalz erstarrt beim Erkalten glasig. Es wird gepulvert, gut getrocknet und längere

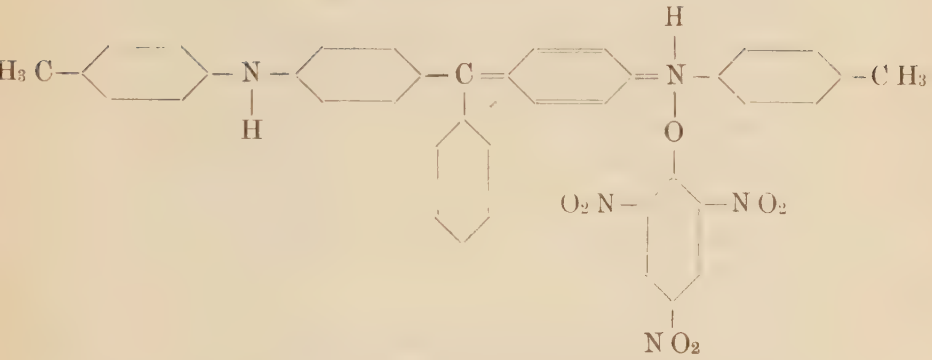
Zeit mit trockenem Äther extrahiert, am besten in einem Extraktionsapparat. Dabei gehen unverändertes Carbinol, Nebenprodukte wie Benzoesäureester und Paramethylbenzanilid und viel braune Schmiere in Lösung. Nach dem Extrahieren lässt sich das dunkelviolette, amorph erscheinende Pulver durch Kochen in eine deutlich krystallinische Substanz verwandeln. Es wird dann nochmals aus Aceton oder Alkohol umkrystalliert.

Dieses Chlorid ist noch nicht ganz rein. In reinem Zustand erhält man es, wie weiter unten beschrieben, aus der reinen Iminbase. Es bildet aus Aceton krystallisiert kleine, bronzeglänzende Krystalle. Es enthält Krystallaceton. Bei ca. 140 ° verliert das Chlorid seinen Glanz vermutlich durch Acetonverlust und schmilzt bei 248—250 ° unter Zersetzung. Es ist wenig löslich in Aceton, leichter in Methyl- und Äthylalkohol. Aus diesen krystallisiert es mit Krystallalkohol als Nadeln mit grünem Metallglanz.

0,2829 g gaben bei 751,5 mm und 13,0 ° 12,8 ccm N
0,2470 g gaben 0,7065 g CO_2 und 0,1457 H_2O
0,2160 g gaben 0,6215 g CO_2 und 0,1232 g H_2O
0,2476 g gaben 0,6205 g AgCl

Berechnet für	Gefunden	
C_{33} H_{29} N_2Cl	I	II
+ C_3 H_6O	78,01 % C	78,47 % C
79,02 % C	6,6 % H	6,38 % H
6,41 % H	5,27 % N	
5,13 % N	6,20 % Cl	
6,51 % Cl		

Pikrat des Dimethylviridins.



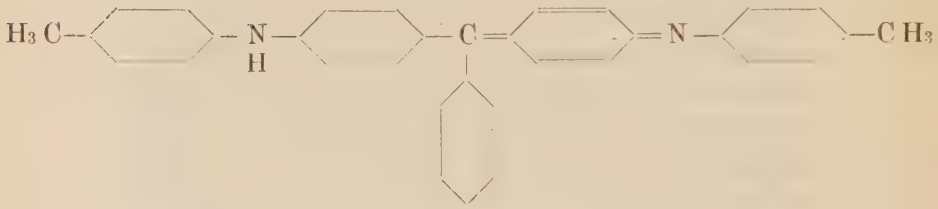
Das Pikrat dient zur weiteren Reinigung des rohen Chlorids. Dieses wird durch Schütteln mit Benzol und verdünnter Natronlauge zersetzt und die abgehobene rotbraune Benzollösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die siedend heisse Lösung versetzt man mit einer heissen Lösung von Pikrinsäure in Benzol. Die Lösung färbt sich sofort dunkelgrün, und es fällt ein Oel mit dunkelviolettem Metallglanz aus. Nachdem man noch einige Zeit gekocht hat, wird es fest, nimmt roten Metallglanz an und kann abgesaugt werden. Man kann das Oel auch mit Äther auskochen, es wird dann krystallinisch und hellgrün metallglänzend. Die Ausbeute beträgt ca. 65 % auf rohes Chlorid bezogen. Das so vorgereinigte Pikrat wird aus Aceton umkrystallisiert und bildet dann dunkelgrüne Nadeln mit hellgrünem Metallglanz. Dabei wird noch eine Verunreinigung entfernt, die helle bläulich schimmernde Blättchen bildet, und deren Natur nicht weiter aufgeklärt wurde. Das Pikrat hält Aceton fest, das aber bereits im Exsikkator leicht weggeht.

Bei 205° fängt es an zu sintern und ist bei 211° geschmolzen.

0,1262 g gaben 0,3190 g CO_2 und 0,0555 g H_2O
0,1988 g gaben bei 740 mm und 15° 18,5 ccm N

Berechnet für $C_{39}\ H_{31}\ N_5\ O_7$	Gefunden
68,72 % C	68,94 % C
4,55 % H	4,92 % H
10,28 % N	10,60 % N

Iminbase des Diparamethylviridins.



Beim Schütteln des Pikrats mit warmem Benzol und verdünntem Alkali geht die Base mit intensiv rotbrauner Farbe in Lösung. Man trocknet gut mit Kaliumcarbonat und destilliert das Benzol ab. Um etwa durch Wasseranlagerung gebildetes Carbinol zu entfernen, wird die braune Masse in trockenem Xylol gelöst und einige Zeit gekocht. Das Xylol wird dann zum Teil im Vakuum abdestilliert, und die Base aus dem Rückstand mit Petroläther ausgefällt. Man krystallisiert mehrmals aus warmem Benzol um. Das Imid krystallisiert langsam in dunkel rotbraunen Kryställchen mit grünem Oberflächen-

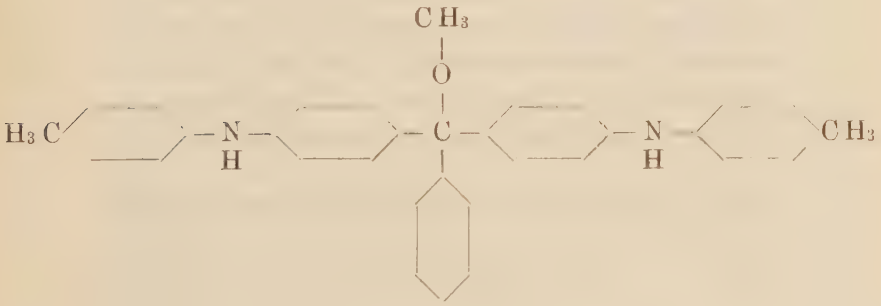
glanz. Es schmilzt scharf bei 182°. Die Base enthält Krystallbenzol, das durch längeres Trocknen im Wasserstoffstrom bei 105° entfernt wird.

0,1303 g gaben 0,4174 g CO_2 und 0,0757 H_2O
0,2455 g gaben 13,9 ccm N bei 743 mm u. 14°

Berechnet für	Gefunden
C_{33} H_{28} N_2	
87,61 % C	87,37 % C
6,19 % H	6,50 % H
6,19 % N	6,51 % N

Die Base ist löslich in Benzol, Essigester, Aceton und Äther. Sie scheint sich im festen Zustand mit der Zeit zu polymerisieren, da ältere Präparate nicht mehr so leicht in Äther löslich sind wie frisch dargestellte.

Beim Erhitzen mit Alkohol und etwas Kali geht die Iminbase allmählich farblos in Lösung unter Bildung des Äthers,

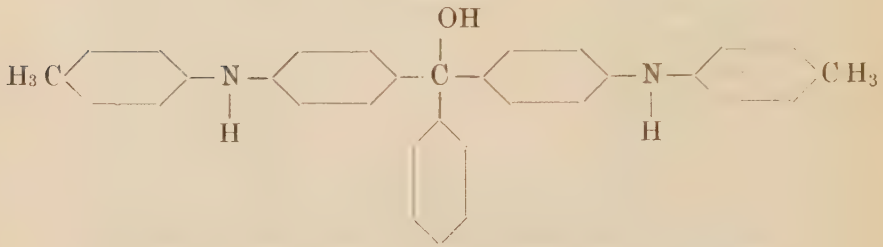


der aber nicht krystallinisch zu erhalten war.

Aus der Iminbase kann man leicht reines Chlorid gewinnen; es fällt sofort aus, wenn man die Alkohol-

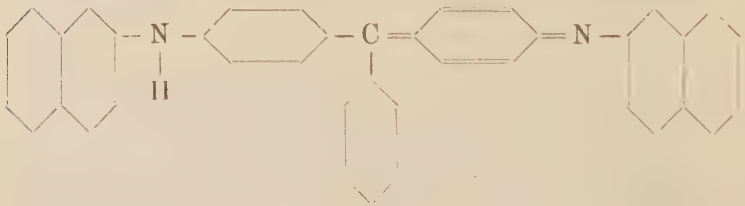
oder Acetonlösung mit Salzsäure versetzt. Die Analyse des so dargestellten Chlorids ist oben mitgeteilt. Die Farbe der alkoholischen Lösung des reinen Chlorids ist von der des Viridins nicht zu unterscheiden.

Carbinolbase.



Sie entsteht durch Addition von Wasser an das Imid. Man erhält sie am besten wenn man das reine Chlorid in Pyridin löst, mit soviel Benzol oder Äther versetzt, dass das Chlorid noch gelöst bleibt, und doch das entstehende Carbinol sich in Benzol oder Äther lösen kann und dann unter Umschütteln allmählich mit verdünntem Alkali versetzt. Das Pyridin wird grösstenteils mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der abgehobenen und getrockneten Lösung lässt sich das Carbinol mit Petroläther ausfällen. Es ist aber nur als Öl zu erhalten.

Derivate des Betanaphtylaminofuchsonbetanaphtylimins.



Chlorid.

8 g Dianisylphenylcarbinol, 11 g mehrmals umkrystallisiertes Betanaphtylamin und 10 g Benzoesäure werden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse färbt sich langsam braungelb, dann rötlich-violett und wird schliesslich blau. Nach einer Stunde wird im Ölbad zunächst auf 120°, dann auf 140° weiter erhitzt. Die Schmelze färbt sich allmählich dunkelgrün. Bei der im theoretischen Teil beschriebenen Probenahme sind die Flocken im Anfang der Reaktion blau, dann violett, zum Schluss dunkelgrün. Das Filtrat ist anfangs rotviolett, schliesslich ganz schwach gelbgrün. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung der Flocken in Alkohol und etwas Salzsäure nicht mehr gelbstichiger wird. Erhitzt man zu lang oder zu hoch, so wird sie wieder blaustichiger. Gleichzeitig ist die Lösung der Base in Benzol, die rotbraun sein soll, mehr violett.

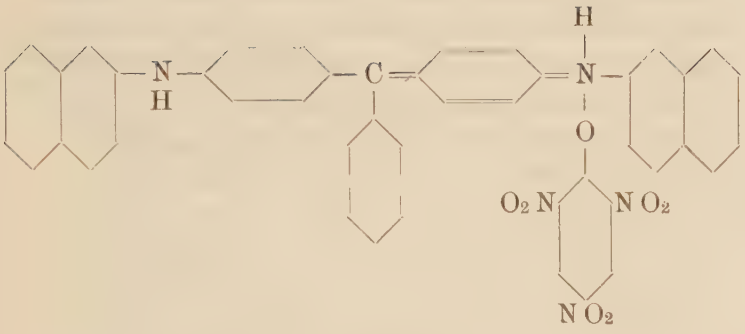
Man giesst die Schmelze noch heiss in einen grossen weithalsigen Rundkolben und schüttelt in diesem mit verdünnter Natronlauge und Benzol, bis alles zersetzt ist. Die Benzollösung wird abgetrennt und noch einigemale mit Natronlauge und Wasser geschüttelt. Hierbei scheiden sich zuweilen harzige Massen ab, die hartnäckige Emulsionen hervorrufen. Die getrocknete Benzollösung wird abgedampft. Die als braune Schmiere zurückbleibende Base löst man in Äther. Nach Zugabe von Alkohol dampft man den Äther ab, bis die Lösung sich beim Erkalten trübt. Es scheidet sich etwas dunkles Harz ab, von dem man abgiesst. Dann wird wieder er-

wärmt, mit 50 %iger Salzsäure versetzt und noch einige Zeit erhitzt. Dabei fällt ein dunkles Öl. Die Mutterlauge, welche das salzsaure Betanaphtylamin enthält, ist rötlich gefärbt. Das ölige Chlorid wird nochmals mit verdünnter heisser Salzsäure und etwas Alkohol behandelt und erstarrt beim Erkalten. Das fein zerriebene und gut getrocknete Farbsalz extrahiert man zur Entfernung von Nebenprodukten und Schmieren lange mit Äther. Es stellt dann ein dunkelblaues amorph erscheinendes Pulver dar.

Ist die Schmelze nicht gut gelungen, und ist eine Lösung des Chlorids in Alkohol blaustichig, so wird das Chlorid in Aceton unter Zusatz von Nitrobenzol oder besser Aethylenbromid gelöst und in der Wärme mit Äther oder Essigester wieder gefällt. Durch zweimalige Wiederholung der Operation bleibt ein rotblauer Körper neben braunen Schmieren in der Lösung. Ein Extrahieren des Chlorides mit Äther fällt dann weg.

Das so gereinigte Chlorid kann aus einem Gemenge von Aceton und Methylalkohol krystallisiert werden. Rein erhält man das Salz über die gereinigte Iminbase. Es krystallisiert aus Aceton, indem es ziemlich schwerlöslich ist, in braunen bronceglänzenden Nädelchen, aus Methylalkohol, in dem es leichter löslich ist, in Krystallen mit grünem Metallglanz. Das aus Aceton krystallisierte Chlorid verliert bei ungefähr 110° den Metallglanz und schmilzt unscharf bei 290—300° unter Zersetzung.

Pikrat.



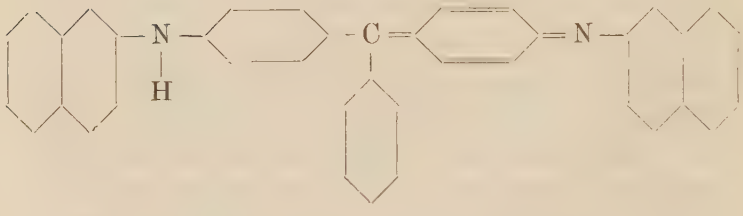
Rohes, nicht krystallisiertes Chlorid wird durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Benzol oder Äther zersetzt. Wird die getrocknete Lösung in der Siedehitze mit einer heissen Lösung von überschüssiger Pikrinsäure versetzt und einige Zeit gekocht, so fällt das Pikrat meist nach kurzer Zeit als dunkelviolett glänzendes Öl aus, das zuweilen nach einiger Zeit beim Reiben krystallinisch wird. Rasch abgeschieden bildet es ein braunviolettes Krystallmehl. Bleibt das Pikrat ölig, so giesst man die überstehende Lösung ab, erhitzt nochmals mit Benzol und etwas Pikrinsäure und verreibt schliesslich mit Aceton. Es wird dann krystallinisch. Wie sich unter dem Mikroskop zeigt, ist es noch mit einem hellgrünen Körper gemengt, den man am besten durch öfteres Auskochen mit Xylol entfernt. Schliesslich wird das Pikrat aus Aceton oder Äthylenbromid umkrystallisiert. Aus Aceton kommt es in deutlichen kubischen Krystallen heraus, die auf den verschiedenen Krystallflächen gelben, blauen und roten Metallglanz

zeigen. Es ist in reinem Zustand in Äther, Benzol, Alkohol sehr schwer löslich, besser in Aceton, Essigester, Nitrobenzol. Die Ausbeute an rohem Pikrat beträgt, auf Carbinol bezogen, etwa 50 %. Bei 215° fängt es an zu sintern und schmilzt bei 224°.

0,1297 g gaben 0,3396 g CO_2 und 0,0516 g H_2O.

Berechnet für $C_{45}\ H_{31}\ N_5\ O_7$	Gefunden
71,71 % C	71,41 % C
4,12 % H	4,45 % H

Iminbase.



Das reine Pikrat wird mit warmer überschüssiger verdünnter Natronlauge und Benzol bis zur völligen Lösung geschüttelt. Die Trennung der Benzollösung von der Natronlauge und dem Waschwasser und das Trocknen mit Kaliumcarbonat soll möglichst rasch erfolgen, um eine teilweise Umwandlung in das Carbinol zu verhindern. Aus der eingeengten Benzollösung krystallisiert das Imid nach längerem Stehen in dunkel rotbraunen Nädelchen mit grünem Glanz aus. Aus der Mutterlauge kann ein weniger reiner Anteil mit Petroläther gefällt werden. Fällt die Base ölig aus, so kann sie durch

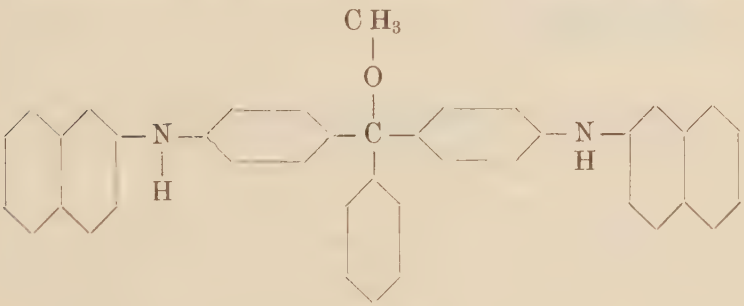
Erwärmen mit wenig Äther zum Erstarren gebracht werden. Die Base enthält Krystallbenzol. Sie wird zur Analyse im Wasserstoffstrom auf 105° erhitzt. Schmelzpunkt 147°.

0,1321 g gaben 0,4345 CO_2 u. 0,0674 g H_2O

Berechnet für $C_{39}H_{28}N_2$	Gefunden
89,31 % C	89,71 % C
5,34 % H	5,70 % H

Die Lösung des aus reiner Base dargestellten Chlorids in Alkohol oder Aceton ist von der des Viridins kaum zu unterscheiden.

Wird das Imid oder direkt reines Chlorid mit absolutem Alkohol und Aethylat gekocht, so entsteht eine farblose Lösung, die den Äther

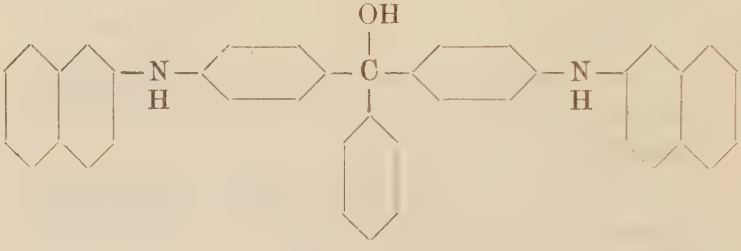


enthält. Er fällt mit Wasser, besonders wenn in kleinen Portionen gearbeitet wird, anscheinend fest aus, ist aber immer stark aschehaltig. Wird er von dem begleitenden Kochsalz durch Lösen in absolutem Äther getrennt, so kann er zwar aschefrei, aber nicht mehr fest erhalten

werden. Er bildet eine wenig bräunlich gefärbte, zähe Masse, die bei dem Erwärmen mit Benzol oder Xylol wieder braun wird.

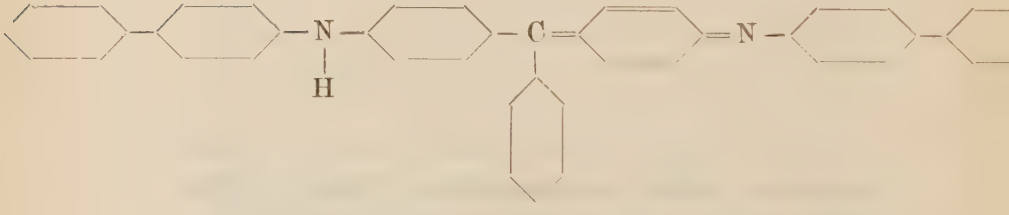
Mit Säuern liefert der Äther sofort wieder die Farbsalze.

Auch das mit Pyridin nach der beim Dimethylviridin beschriebenen Verfahren erhaltene Carbinol



war nicht fest zu erhalten. Ebensowenig krystallisierte die Leukobase.

Derivate des Parabiphenylamidofuchsonbiphenylimins.
(Diparaphenylviridin.)



Chlorid.

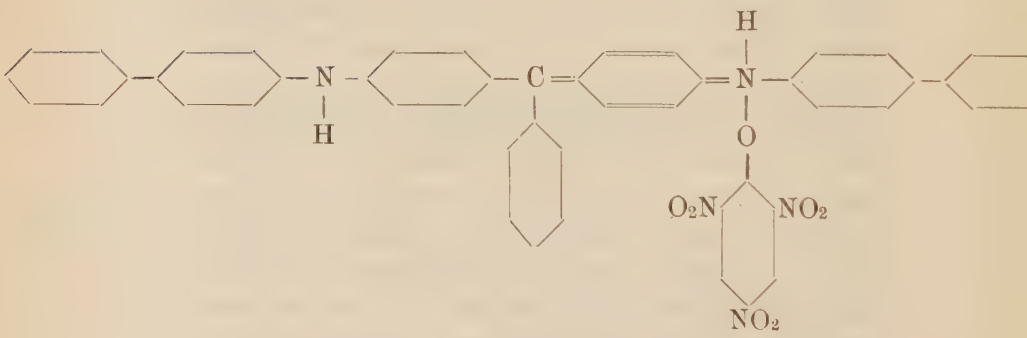
16 g Paraamidodiphenyl, 10 g Dianisylphenylcarbinol und 15 g Benzoesäure werden im Ölbad erhitzt. Die

Schmelze verläuft langsamer wie in den früher beschriebenen Fällen und verlangt 3 – 4 stündiges Erhitzen auf 120—140°, bevor die üblichen Proben das Ende der Reaktion anzeigen. Die Flocken sind erst mehr violett, dann grünlich Das Filtrat ist erst rotviolett, dann fast farblos. Die Lösung in Alkohol und Salzsäure ist anfangs blaugrün und wird nach und nach gelbstichiggrün. Nach ca. 3 Stunden ändert sich die Färbung nicht mehr und fängt nach einer weiteren Stunde an etwas blaustichiger und missfarbener zu werden.

Aus der Schmelze wird durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Benzol, oder, wegen der Schwerlöslichkeit der Base, mit Chloroform die Base gewonnen. Hierbei scheiden sich, besonders bei Verwendung von Benzol, oft harzige Massen ab, die starke Emulsion hervorrufen. Man trennt am besten, wenn man das Gemenge schnell durch eine sehr grosse Nutsche mit gehärtetem Filter absaugt. Die Benzollösung wird abgetrennt, gewaschen, mit Kaliumkarbonat getrocknet und möglichst gut abgedampft. Die zurückbleibende zähe, braune Schmiere löst man in Aceton und gibt die doppelte der berechneten Menge Salzsäure mit Aceton verdünnt in der Wärme zu. Die Lösung wird sofort grün und scheidet einen Teil des Chlorides ölig aus. Man fällt den Rest durch vorsichtige Zugabe der eben genügenden Menge heissen Wassers und trennt sofort ab. Das unveränderte Biphenylamin bleibt auf diese Weise fast vollkommen in Lösung und krystallisiert beim Erkalten aus. Das dunkelviolette, metallglänzende, schmierige Farbsalz wird noch zweimal mit verdünnter Salz-

säure ausgezogen, die sich durch einen als Nebenprodukt entstandenen zweiten Farbstoff violett anfärbt. Das Chlorid erstarrt jetzt leicht in der Kälte zu einer spröden Masse. Das gut getrocknete und gepulverte Chlorid extrahiert man lange mit Äther, am besten im Soxhlet'schen Extraktionsapparat. Der Äther löst nicht umgesetztes Carbinol und eine ziemliche Menge Schmieren. Schliesslich wird eine geringe Menge beigemengtes Phenylbenzanilid durch Auskochen mit Essigester entfernt. Das so vorgereinigte Farbsalz kann nun aus Aceton-Methylalkohol krystallisiert erhalten werden und bildet ein dunkelgrünes metallglänzendes Pulver. Schmelzpunkt 300—305°. Die Ausbeute an rohem Chlorid beträgt etwa 60 %.

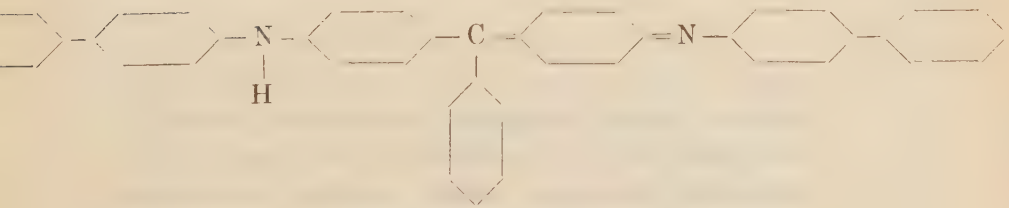
Pikrat.



Man verwendet die Lösung, wie sie bei der Zersetzung des gereinigten, aber nicht umkrystallisierten Chlorids mit Natronlauge und Benzol (cf. oben) entsteht, und versetzt heiss mit überschüssiger, in Benzol gelöster

Pikrinsäure. Das ausfallende violette, metallglänzende Öl wird meist beim Impfen rasch fest, zuweilen auch erst nach Auskochen mit Alkohol. Andernfalls wird die heisse Mutterlauge abgegossen und der Rückstand nochmals mit Benzol oder Alkohol ausgekocht. Einen kleinen Teil löst man in heissen Äthylenbromid. Beim Abkühlen und Reiben krystallisiert dann das Salz aus. Es bildet rote, metallglänzende Schuppen, die hartnäckig Lösungsmittel zurückhalten und immer Halogenreaktion zeigen. Mit diesen Krystallen wird die übrige Masse geimpft und mit warmem Aceton verrieben. Das Pikrat kann aus Aceton, in dem es allerdings sehr schwer löslich ist, am besten im Extraktionsapparat umkrystallisiert werden. Dunkelrot metallglänzende Flitter, die bei 247° zu sintern beginnen und bei 252° geschmolzen sind. Die Ausbeute ist schlecht, etwa 40 %. Eine Aufarbeitung und genaue Untersuchung aller Mutterlaugen konnte den Grund nicht aufklären und die Ausbeute nicht verbessern.

Iminbase.



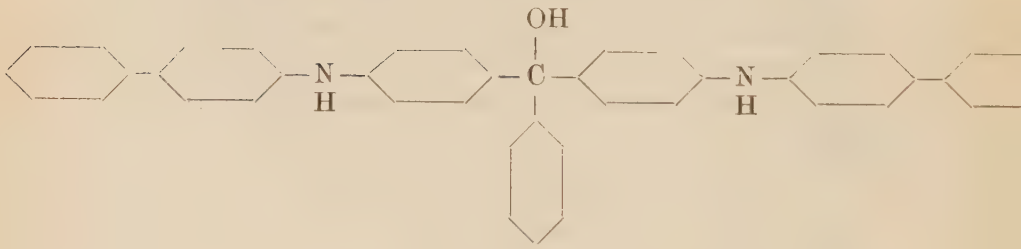
Wird das reine Pikrat wie üblich (cf. die früheren Fälle) in die Base verwandelt, so erhält man eine dunkelrotbraune Benzollösung, aus der das Imid leicht krystalli-

siert. Es wird nochmals in Xylol gekocht, um alles Carbinol in Imid zu verwandeln. Aus der eingeengten Lösung fällt man die Base mit Petroläther und krystallisiert aus Benzol um. Das Imid enthält Krystallbenzol, es schmilzt bei 136°. Zur Analyse wurde lufttrockene Base benutzt.

0,1304 g gaben 0,4297 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

Berechnet für $C_{49}H_{32}N_2 + C_6H_6$	Gefunden
89,91 % C	89,87 % C
5,81 % H	5,87 % H

Carbinol.



Bei längerem Stehen mit feuchtem Benzol oder Äther wird das Imid heller und geht mit hellbrauner Farbe in Lösung. Petroläther fällt nicht mehr das dunkle Imid, sondern einen hellen Körper, der das durch Wasseranlagerung entstandene Carbinol darstellt. Rein erhält man dieses aus dem Chlorid mit Pyridin auf die schon beschriebene Weise. Aus Benzol und Äther umkrystallisiert bildet es ein hellrosa gefärbtes Pulver.

0,1648 g gaben 0,5268 g $C.O_2$ und 0,0910 g H_2O

Berechnet für $C_{43}\ H_{34}\ N_2\ O$	Gefunden
86,87 % C	87,20 % C
5,72 % H	6,18 % H

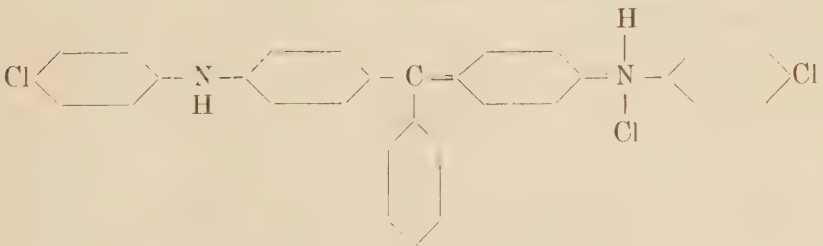
Mit Säure gibt das Carbinol sofort wieder die Farbsalze.

Auch der auf die übliche Weise dargestellte Äther konnte wenigstens fest erhalten werden, wurde aber nicht weiter untersucht.

Derivate des Parachlorphenylamidofuchsonparachlorphenylimins.

(Diparachlorviridin)

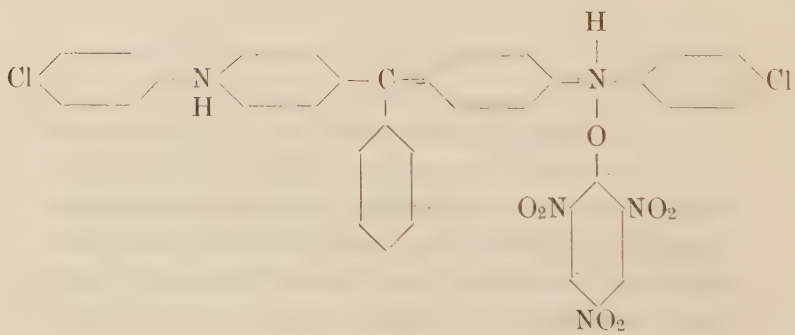
Chlorid



13 g reines Parachloranilin, 10 g Carbinol und 10 g Benzoesäure werden wie früher im Ölbad ca. 4 Stunden auf etwa 140° erhitzt, und die Schmelze durch Schütteln mit Natronlauge und Benzol zersetzt. Den nach dem Abdestillieren des Benzols bleibenden Rückstand löst man in Äther, gibt Alkohol zu, destilliert den

Äther ohne Rücksicht auf etwa ausfallende Schmieren ab und giesst die alkoholische Lösung von dem ausgefallenen Harz ab. Zur heissen Lösung wird dann langsam etwa das gleiche Volum 50 % iger Salzsäure zugegeben und noch einige Zeit erwärmt. Ein Teil des Chlorids fällt ölig aus. Zur Mutterlauge wird so lange heisses Wasser gegeben, bis kein Farbsalz mehr ausfällt: dann giesst man noch heiss vom Öl ab und zieht dieses noch zweimal mit verdünnter warmer Salzsäure aus. Das Chlorid erstarrt dann schnell glasig. Extrahieren mit Äther ist nicht unbedingt nötig, da das Chlorid auch so mit Methylalkohol krystallinisch wird, empfiehlt sich aber doch, da dann die Ausbeute besser wird. Das Chlorid bildet grün-metallisch glänzende Nädelchen. Es ist löslich in Methyl- und Äthyl-Alhohol, schwerlöslich in Aceton, unlöslich in Äther und Wasser. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Chlorid schmilzt bei 285°.

Pikrat.



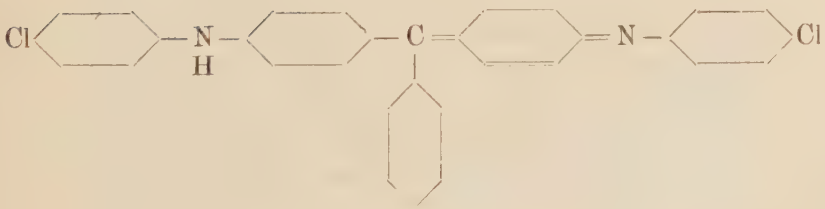
Für die Darstellung des Pikrats gilt die für das Diphenylviridin gegebene Vorschrift. War das Chlorid schon ziemlich rein, so erstarrt das Pikrat sofort und bildet ein violettes Krystallpulver. Man kocht mit Alkohol aus und krystallisiert aus Aceton. Dabei bleibt ein Farbstoff, der in Aceton sehr schwer löslich ist, zurück. Er zeigt keine Halogenreaktion und wurde nicht näher untersucht. Das Di-Parachlorviridinpikrat bildet deutliche prismatische Krystalle von goldgelbem oder grünem Metallglanz. Bei 236 ° fängt es zu sintern an und schmilzt bei 243 °.

Die Ausbeute beträgt etwa 70 %.

0,1898 g gaben 0,4263 g CO_2; 0,0644 g H_2O und 0,0194 g Chlor.

Berechnet für $C_{37}\ H_{25}\ N_5\ Cl_2\ O_7$	Gefunden
61,49 % C	61,26 % C
3,46 % H	3,80 % H
9,83 % Cl	10,25 % Cl

Iminbase.



Die Darstellung der Base aus dem Pikrat erfolgt wie bisher üblich. Während die Salze ein grösseres

Krystallisationsvermögen wie die bisher beschriebenen Viridinderivate zeigen, krystallisiert die Base schlechter. Sie wird direkt aus der Benzollösung mit Ligroin abgeschieden, dann mit kochendem Xylol behandelt und aus einem Gemisch von Benzol und Äther umkrystallisiert. Die krystallbenzolhaltige Base bildet dunkelbraune Nädelchen mit grünem Glanz, die in dünner Schicht rot durchsichtig sind. Bei schnellem Erhitzen schmilzt sie bei 136 °.

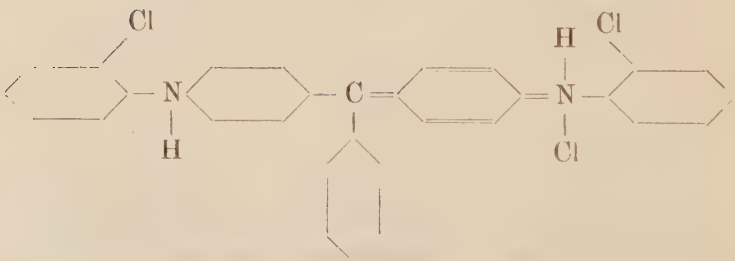
0,1655 g gaben 0,4530 g CO_2, 0,0734 g H_2O und 0,0213 g Cl.

Berechnet für $C_{37}\ H_{28}\ N_2\ Cl_2$	Gefunden
77,76 % C	77,94 % C
4,90 % H	4,96 % H
12,43 % Cl	12,87 % Cl

Derivate des Orthochlorphenylamidofuchsonorthochlorphenylimins.

(Di-orthochlorviridin).

Chlorid.



Das hierzu nötige Orthochloranilin stellte ich aus umkrystallisiertem Orthonitranilin dar, um vor beigemengten Isomeren sicher zu sein.

10 g Dianisylphenylcarbinol, 15 g Orthochloranilin und 10 g Benzoesäure werden wie üblich geschmolzen. Die Schmelze verläuft sehr langsam, langsamer wie mit allen anderen Aminen, Orthonitranilin vielleicht ausgenommen, und nicht gleichmässig. Sie liefert viele Nebenprodukte, durch die die Ausbeute sehr gering ist. Auf dem Wasserbad findet nur geringe Einwirkung statt. Man erhitzt im Ölbad ca. 4 Stunden auf 140 – 160° und gibt noch 5 g Orthochloranilin und die entsprechende Menge Benzoesäure in Portionen zu. Aus der Schmelze wird durch Zersetzung mit Alkali und Benzol die Base gewonnen. Dabei bilden sich durch ausfallende geringe Mengen von dunklem Harz leicht Emulsionen, die durch Durchsaugen durch ein gehärtetes Filter beseitigt werden. Die Benzollösung der Base ist meist nicht rotbraun, sondern mehr gelb gefärbt. Sie wird gut abgedampft und der Rückstand in Äther gelöst. Nach Zugabe von Alkohol verjagt man den Äther, giesst von den ausfallenden Schmieren ab und versetzt die heisse Lösung langsam mit dem gleichen Volumen 50 %iger Salzsäure. Ein Teil des Farbsalzes fällt sofort ölig nieder. Man gibt vorsichtig solange warmes Wasser zu, als noch Farbsalz ausfällt. Die Lösung wird noch heiss von dem Öl getrennt, und dieses noch mehrmals mit warmer, verdünnter Salzsäure behandelt, bis kein Amin mehr nachweisbar ist.

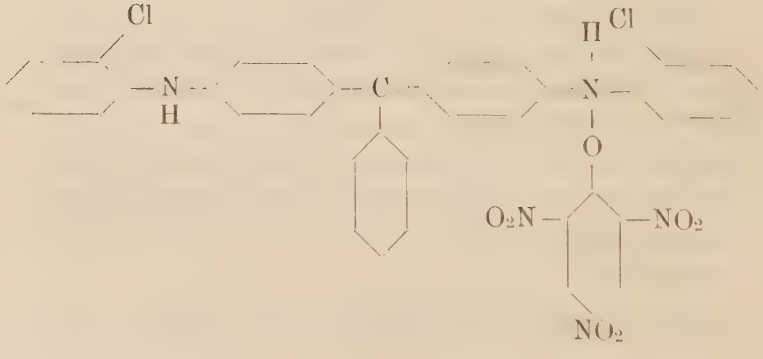
Erstarrt das Salz sofort, so wird es gut getrocknet

und fein gepulvert mit Äther ausgezogen. Andernfalls wird das Öl in Methylalkohol gelöst und mit Äther fraktioniert gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Behandlung löst man in viel Alkohol unter Zusatz von etwas conc. Salzsäure und lässt in einer offenen Schale langsam verdunsten. Es setzen sich dann krystallinische Krusten ab, die zuweilen stumpf violett, zuweilen grün metallglänzend sind. Diese werden aus Methylalkohol und Aceton umkrystallisiert. Das Chlorid schmilzt auffallend niedrig bei 191°.

0,2433 g gaben 11,6 ccm N bei 749 mm unter 14°
0,2108 g gaben 0,1740 g Ag Cl

Berechnet für $C_{31}H_{23}N_2Cl_3$	Gefunden
20,11 % Cl	20,42 % Cl
5,29 % N	5,54 % N

Pikrat.



Statt das Chlorid durch Umkrystallisieren zu reinigen, wobei viel verloren wird, wird es besser auf üblichem Weg über die Base in das Pikrat verwandelt. Dieses wird noch mehrmals mit wenig Alkohol ausgezogen.

Zuweilen fällt das Pikrat nicht aus — obwohl es, einmal abgeschieden, in Benzol unlöslich ist — besonders wenn es noch sehr unrein ist, oder wenn man zuviel Pikrinsäure zugegeben hat. In diesem Fall fällt man die heisse Benzollösung mit Ligroin. Der grösste Teil der Pikrinsäure und der Schmiere bleibt in Lösung, während das Pikrat als dunkle Schmiere ausfällt, die beim Impfen, Ausziehen mit wenig warmem Alkohol und Reiben krystallinisch wird. Das Pikrat bildet so ein dunkelviolettes Pulver. Es krystallisiert aus Aceton in Blättchen mit kupferrotem Metallglanz, die bei 148° schmelzen.

Iminbase.

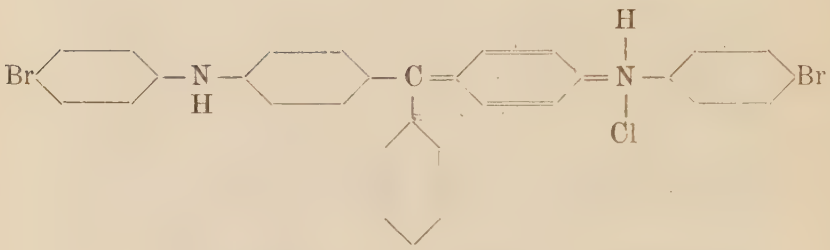
Aus dem Pikrat wird die Base durch Schütteln mit Benzol und Alkali gewonnen und auf dem üblichen Weg krystallinisch erhalten. Sie gleicht in Aussehen und Verhalten den übrigen Iminbasen. Schmelzpunkt 107°.

Aus der Base können mit Säuren leicht vollkommen reine Farbsalze erhalten werden. So dargestelltes Chlorid zeigt in Alkohol und Aceton die gleiche Nuance wie das Parachlorviridin.

Derivate des Parabromphenylamidofuchsonparabromphenylimins.

(Diparabromviridin).

Chlorid.

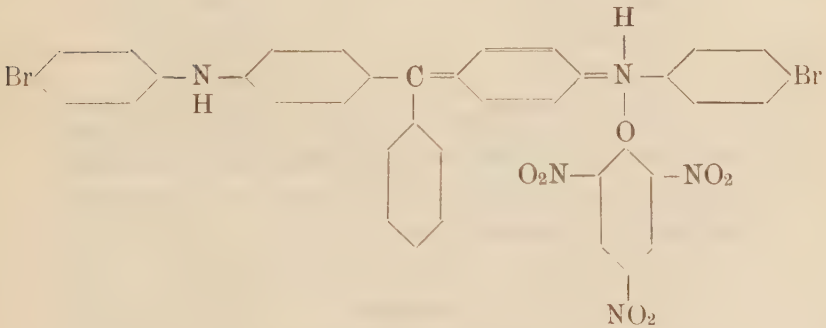


8 g Dianisylphenylcarbinol, 13 g reines Parabromanilin und 10 g Benzoesäure werden in einem kleinen Rundkolben $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad geschmolzen. Die Reaktion geht langsam vor sich. Die Schmelze färbt sich allmählich gelb, rot, violett. Dann erhitzt man im Ölbad auf ca. 120—125°. Die Farbe geht schnell in Blaugrün und Grün über. Nach ca. 3 Stunden zeigen die Proben das Ende der Reaktion an.

Die Schmelze wird mit Natronlauge und Benzol geschüttelt. Das Imid löst sich in Benzol mit rotbrauner Farbe. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete Lösung dampft man ein und löst das als braune Schmiere zurückbleibende Reaktionsprodukt bis auf einige harzige Massen in Aceton. Auf Zusatz des gleichen Volums 50 %iger Salzsäure fällt das Chlorid als schwarze, metallisch glänzende Schmiere aus, während das salzsaure Bromanilin grösstenteils in Lösung bleibt. Man giesst ab und entzieht dem Rückstand durch wiederholtes Behandeln

mit warmer verdünnter Salzsäure beigemengtes Bromanilin, zugleich mit einem rötlichbraunen Nebenprodukt. Das jetzt erstarrende Chlorid wird gut getrocknet, fein zerrieben und durch langes Extrahieren mit trockenem Äther von unverbrauchtem Carbinol und braunen Schmieren befreit. Beim Verreiben mit warmem Aceton wird das Chlorid nun gleich krystallinisch, kann aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden und bildet dann ein bronzeglänzendes Pulver, das bei 290° zu sintern anfängt, aber bei 305° noch nicht völlig geschmolzen ist.

Pikrat.



Zur besseren Reinigung wird das Chlorid durch Schütteln mit Natronlauge und Benzol in die Base verwandelt, deren Lösung gut mit Kaliumcarbonat getrocknet und in der Siedehitze mit einer gleichfalls siedenden Benzol-Pikrinsäurelösung gefällt und noch einige Zeit gekocht wird. Das Pikrat fällt als violett glänzendes Öl, das bald erstarrt. Es wird nochmals mit Benzol ausgekocht. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen isolieren. Man muss dann die überschüssige

Pikrinsäure zuerst entfernen, da diese das Pikrat in Lösung hält. Zu diesem Zweck wird das Pikrat am besten wieder in die Base verwandelt, und diese mit einer kleinen Menge Pikrinsäure erneut gefällt.

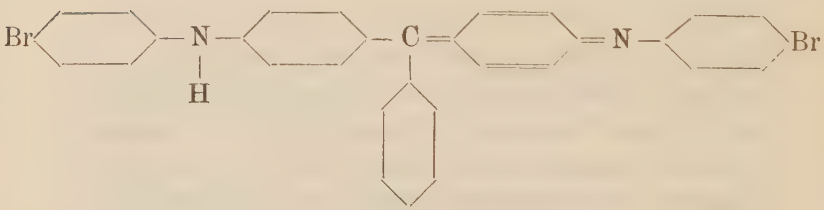
Das rohe Pikrat wird beim Verreiben mit Aceton krystallinisch und kann aus Aceton umkrystallisiert werden. Es bildet deutliche prismatische Krystalle von goldgelbem Metallglanz. Schmelzpunkt 253° — 257°.

0,1062 g gaben 0,2130 g CO_2, 0,0335 g H_2O und 0,0211 g Br.

Berechnet für $C_{37}\ H_{25}\ N_5\ Br_2\ O_7$	Gefunden
19,74 % Br	19,46 % Br
54,84 % C	54,70 % C
3,09 % H	3,50 % H

Aus der verdünnten Benzollösung der völlig reinen Base fällt das Pikrat oft sofort krystallinisch aus, es ist dann zunächst violett und geht allmählich in ein bronzeglänzendes Krystallmehl über.

Iminbase.



Aus dem reinen Pikrat gewinnt man, wie vorher beschrieben, die Iminbase. Sie wird einige Zeit mit Xylol gekocht, um etwa gebildetes Carbinol in Imid zurück-

zuführen. Aus der eingeengten Lösung fällt man die Base mit Petroläther aus, und krystallisiert sie zweimal aus Benzol um. Die Base bildet dunkelrotbraune Nädelchen mit grünem Oberflächenglanz, die in dünner Schicht rot bis violett durchsichtig sind. Das Imid enthält Krystallbenzol und muss daher zur Analyse im Wasserstoffstrom einige Zeit auf 105° erhitzt werden. Schmelzpunkt 186—187°.

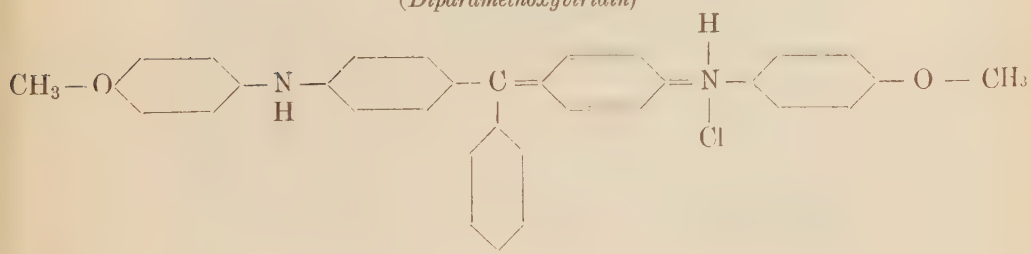
0,1415 g gaben 0,3332 g CO_2, 0,0450 g H_2O und 0,0386 g Br.

Berechnet für $C_{31}H_{22}N_2Br_2$	Gefunden
63,92 % C	64,22 % C
3,78 % H	3,56 % H
27,49 % Br	27,28 % Br

Bleibt eine Lösung des Imins in Benzol oder Äther an feuchter Luft stehen, so wird sie heller, indem unter Wasseraufnahme zum Teil das Carbinol gebildet wird. Doch konnte es eben so wenig wie der zugehörige Äther gut charakterisiert erhalten werden.

Derivate des Paramethoxyphenylamidofuchson-paramethoxyphenylimins.

(*Diparamethoxyviridin*)



Chlorid.

10 g Dianisylphenylcarbinol, 15 g reines, zweimal fraktioniertes Paraanisidin werden mit 10 g Benzoesäure auf dem Wasserbade geschmolzen. Nach einer Stunde ist die Schmelze blaugrün. Sie wird dann im Ölbad auf etwa 120—130 ° erhitzt. Die Schmelze muss gut beobachtet werden; wenn die Lösung der Base in Alkohol und etwas Salzsäure nicht mehr gelbstichiger wird, hört man auf. Ein gutes Kennzeichen ist die Färbung der Base in Benzol, die schön rotbraun sein soll, nicht mehr gelbbraun wie anfangs und noch nicht rot- oder violettstichig wie bei zu lange fortgesetztem Erhitzen. In diesem letzteren Fall sind blaustichigere Nebenprodukte entstanden, die schwer zu trennen sind.

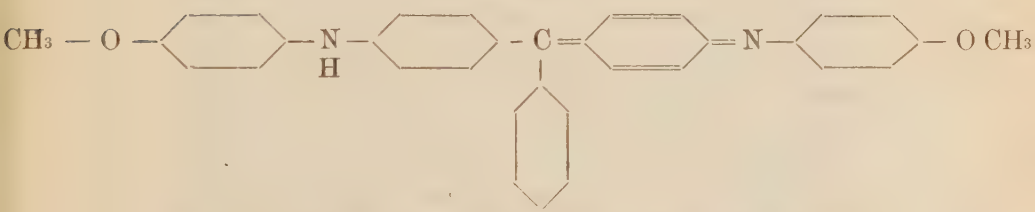
Gewöhnlich ist nach etwa zwei Stunden die Schmelze beendet. Sie wird dann mit Natronlauge und Benzol in der Wärme zersetzt. Etwaige Emulsionen werden wie früher angegeben entfernt. Die trockene Benzollösung wird abdestilliert. Man versucht in einer Probe, ob es gelingt, schon jetzt das Pikrat auszufällen und krystallinisch zu erhalten. In diesem Fall wird die Benzollösung direkt mit heisser Pikrinsäurelösung gefällt, geimpft und noch einige Zeit gekocht, dann heiss abgesaugt. Aus der grünen Masse werden durch Auskochen zuerst mit Alkohol, dann mit Aceton, die Nebenprodukte, unverändertes Carbinol, Anisidinpikrat, Paramethoxybenzanilid usw., entfernt.

Fällt kein krystallinisches Pikrat, so muss zuerst das Chlorid dargestellt werden. Die bei der Zersetzung erhaltene Benzollösung wird gut abdestilliert, der Rückstand wird in Aceton gelöst und mit Salzsäure als Chlo-

rid gefällt. Man behandelt zunächst einige Mal mit verdünnter warmer Salzsäure, extrahiert gut mit Äther und bringt mit Aceton zur Krystallisation. Das Farbsalz wird aus Methylalkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert. Es bildet grüne, metallglänzende Nädelchen. In den Mutterlaugen bleibt ein blaustichigerer Farbstoff zurück.

Aus dem so gereinigten Chlorid kann jetzt auf die oben angegebene Weise das Pikrat gewonnen werden. Es wird aus Aceton umkrystallisiert, aus dem es in zwei Formen, erst grün, dann goldbronzeglänzend, herauskommt. Die letztere Form schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 205—208 °.

Iminbase.



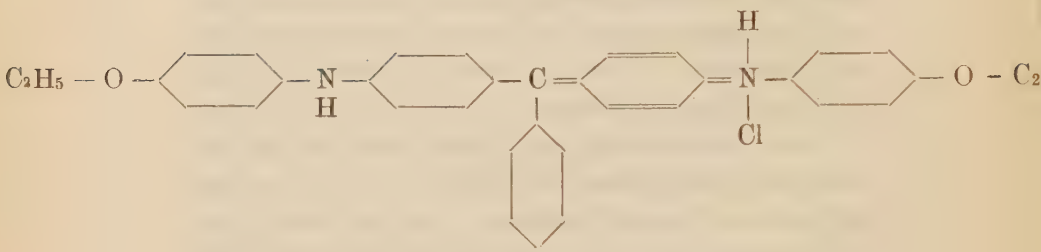
Die aus dem Pikrat gewonnene Iminbase wird wieder erst mit Xylol behandelt, dann aus Benzol umkrystallisiert. Sie wurde mit leichtflüchtigem Petroläther von der Mutterlauge befreit und direkt analysiert. Die Base enthält Krystallbenzol. Schmelzpunkt 167 °.

0,1333 g gaben 0,4084 g CO_2 und 0,0753 g H_2O

Berechnet für $C_{39}H_{28}N_2O_2 + C_6H_6$	Gefunden
83,27 % C	83,56 % C
6,05 % H	6,32 % H

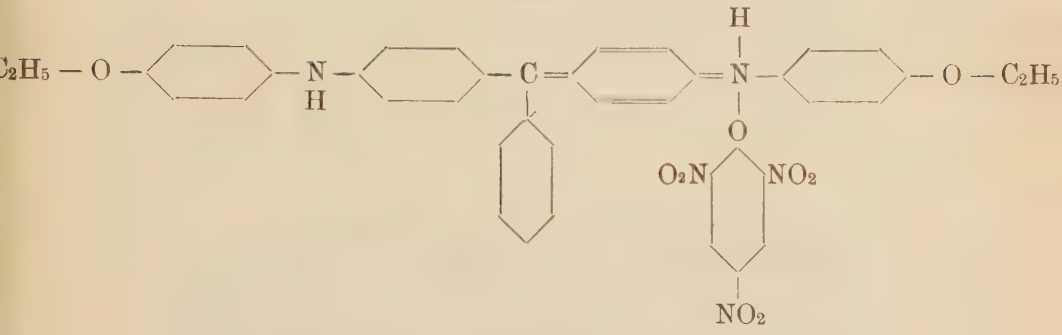
Derivate des Paraäthoxyphenylamidofuchson-paraäthoxyphenylimins.

(*Diparaäthoxyviridin*)



10 g Dianisylphenylcarbinol, 18 g zweimal fraktioniertes Paraphenetidin und 10 g Benzoesäure werden im Ölbad erst eine Stunde auf 120 °, dann noch etwa zwei Stunden auf 130—140 ° erhitzt. Die Schmelze verläuft ähnlich der mit Anisidin. Es bildet sich aber stets dabei ein blaustichigerer Farbstoff. Die weitere Aufarbeitung ist ebenfalls die gleiche. Da aber das Pikrat und die Base in unreinem Zustande nicht oder nur schwierig krystallisieren, wird stets zuerst das Chlorid dargestellt, was ganz wie bei dem Methoxyderivat geschieht. Das rohe Chlorid wird mehrmals in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt, die Mutterlaugen werden eingedampft und der Rückstand wieder ebenso behandelt. Man hat so das gesuchte Chlorid ziemlich rein, während der begleitende blaustichigere Farbstoff in der Lösung bleibt. Er kann daraus als kupferglänzendes krystallinisches Pulver gewonnen werden. Das Diparaäthoxyviridinchlorid wird beim Verreiben mit wenig warmem Aceton krystallinisch und kann aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert werden. Es schmilzt bei 243—245 °.

Pikrat.



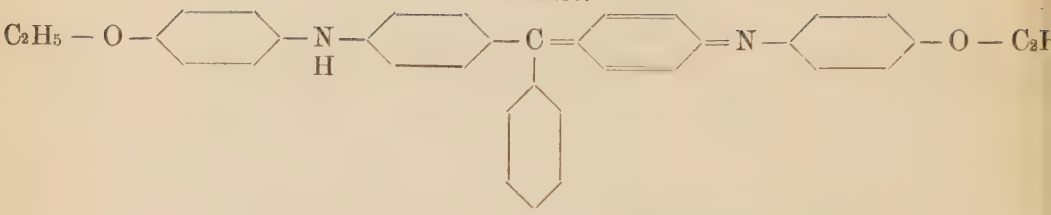
Aus dem Chlorid wird genau wie bei dem Methoxyderivat das Pikrat gewonnen. Es wird vor dem Umkrystallisieren aus Aceton mit Alkohol ausgekocht, der noch etwas Phenetidinpikrat löst. Das Pikrat zeigt am auffälligsten die Eigenschaft der Polymorphie, die fast allen diesen Farbsalzen eigen ist. Es wird aus Aceton zunächst in hellgrün metallglänzenden Kystallen erhalten, die dann, wenn sie nicht sofort isoliert und scharf getrocknet werden, in gut verfolgbarer Weise in eine kupferglänzende Modifikation übergehen. Schliesslich krystallisiert aus der Mutterlauge beim Verdunsten eine der zweiten ähnliche dritte Modifikation aus. Alle drei haben ungefähr denselben Schmelzpunkt. 176°.

Die Analyse wurde mit der zweiten Modifikation ausgeführt.

9,1215 g gaben 0,2969 g CO_2 und 0,0225 g H_2O.

Berechnet für $C_{41}H_{35}O_9N_5$	Gefunden
66,40 % C	66,64 % C
4,72 % H	4,81 % H

Iminbase.



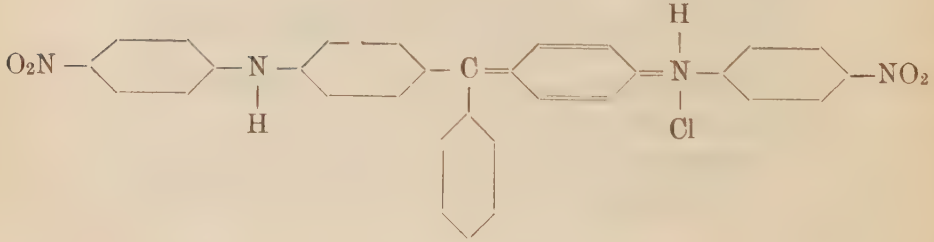
Die Gewinnung der Base aus dem Pikrat ist der der Dimethoxyviridinbase ganz ähnlich. Nur krystallisiert auch aus reinen Lösungen das Imin nur langsam aus. Die mit Äther versetzte Benzollösung muss lange Zeit unter öfterem Reiben und Schütteln im Eis stehen bleiben. Eventl. gibt man vorsichtig bis zur Trübung Petroläther zu und impft mit einer kleinen Menge eines analogen Imins. Das Imin schmilzt bei 97 °. Es enthält noch Krystallbenzol, dessen letzte Reste schwer abgegeben werden. Schmelzpunkt 123 °.

0,1278 g gaben 0,3891 g CO_2 und 0,0772 g H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_{35}H_{32}N_2O_2 + C_6H_6$	
83,39 % C	83,04 % C
6,44 % H	6,76 % H

Derivate des Paranitrophenylamidofuchsonparanitrophenylimins.

(*Diparanitroviridin*)

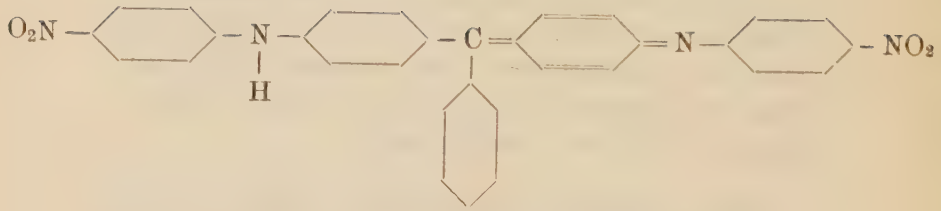


20 g mehrmals umkrystallisiertes Paranitranilin, 10 g Dianisylphenylcarbinol und 20 g Benzoesäure werden im Ölbad 3—4 Stunden auf etwa 140—160 ° erhitzt Die Schmelze verändert sich sehr langsam. Der träge Gang der Reaktion ist wohl eine Folge der schwach basischen Natur des Paranitranilins.

Nach Beendigung der Reaktion zersetzt man die Schmelze durch Schütteln mit Natronlauge und Chloroform; die gutgetrocknete Lösung wird abgedampft, und der Rückstand in Aceton gelöst. Man fällt dann das Chlorid mit etwa dem gleichen Volum 50 %iger Salzsäure aus der Acetonlösung aus. Es scheidet sich sofort fest ab und wird durch wiederholtes Behandeln mit warmer verdünnter Salzsäure von beigemengtem Paranitranilin befreit. Dem Chlorid ist neben unverändertem Carbinol und Schmieren ziemlich viel Paranitrobenzanilid beigemengt. Es wird deshalb mehrmals mit Essigester und Aceton ausgezogen. Das Chlorid ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich aber aus Nitrobenzol, Aethylenbromid und Acetylentetrachlorid umkrystallisieren. Am besten verwandelt man direkt in das Pikrat.

Auch dieses wird schnell fest und kann entweder aus viel Aceton oder aus einem Gemenge von Nitrobenzol und Benzol umkrystallisiert werden. Um alles anhaftende Nitrobenzol zu entfernen, muss gut mit Äther oder Benzol ausgekocht werden. Das Farbsalz bildet eine bronzeglänzende krystallinische Masse. Beim Erhitzen verpufft es, auf die Analyse wurde daher verzichtet.

Iminbase.



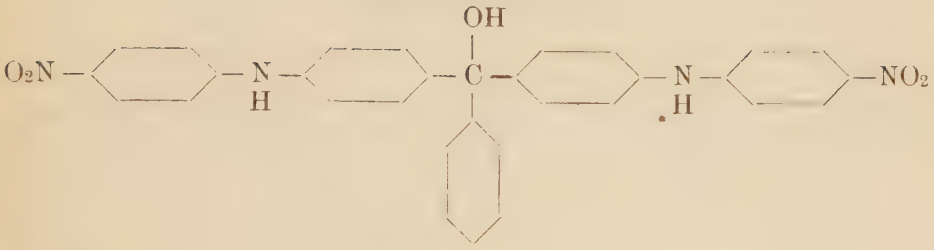
Aus reinem Pikrat erhält man durch Schütteln mit warmer Natronlauge und Chloroform die Base. Diese enthält stets Carbinol beigemengt, wie man an der hellen Farbe des auf Petroläther zusatz ausfallenden Imins erkennt. Das Chloroform wird abdestilliert, und der Rückstand in viel trockenem Xylol gelöst und längere Zeit gekocht. Man destilliert das Xylol teilweise im Vakuum ab und wiederholt diese Behandlung jeweils mit trockenem Xylol noch zweimal. Das Imin krystallisiert jetzt aus Benzol bei langsamem Erkalten in dunkelbraunen Nadeln, die bei 176 – 178 ° schmelzen.

Zur Analyse wird die Base einige Zeit in Vakuum auf circa 60 – 80 ° erhitzt. Trotzdem zeigt die Analyse noch ein Zuviel an Wasserstoff.

0,1908 gaben 0,5038 g CO_2 und 0,0806 g H_2O

Berechnet für	Gefunden
C_{31} H_{22} N_4 O_4	
72,37 % C	72,01 % C
4,28 % H	4,76 % H

Carbinol.



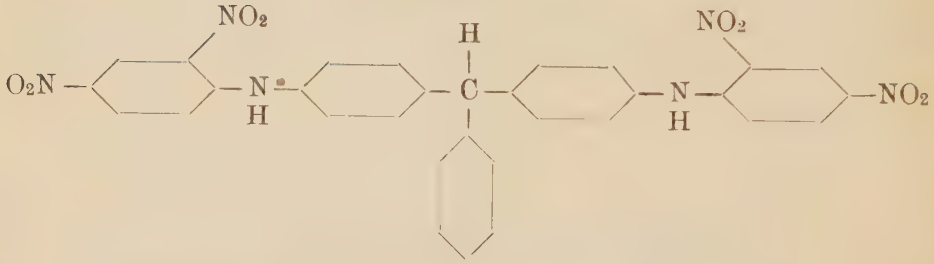
Ziemlich rein kann das Carbinol des Dinitroviridins gewonnen werden, wenn man reines aus reiner Base dargestelltes Chlorid in viel Pyridin löst, Benzol zugibt und dann langsam in der Kälte mit ganz verdünntem Alkali zersetzt. Das Pyridin wird mit viel Wasser entfernt. Beim Verdunsten der Benzollösung krystallisiert das Carbinol in hellgelben Krusten. Es spaltet beim Erwärmen wieder Wasser ab und gibt mit Säuren leicht wieder die Farbsalze. Beim Erhitzen färbt sich das Carbinol schnell braun. Bei 110—115 ° sintert es unter geringer Zersetzung und ist bei 140 ° vollkommen geschmolzen.

Auch der Äthyläther lässt sich beim Erwärmen des Chlorids mit absolutem Alkohol und Alkali gewinnen. Er bildet einen hellgelben Körper, der sich bei 200 ° bräunt und bei 204 ° scharf schmilzt.

Das Dinitroviridin ist das einzige Derivat des Viridins, das auch für das blosse Auge eine deutlich gelbstichigere Nüance als das Viridin und seine bisher beschriebenen Derivate zeigt.

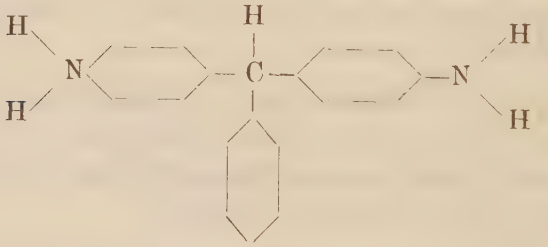
Tetranitrodiphenyldiamidotriphenylmethan.

(*Tetranitroleukoviridin*)



Das Tetranitroviridin lässt sich nicht durch Verschmelzen von Dianisylphenylcarbinol mit 2. 4. Dinitranilin und Benzoesäure gewinnen. Es reagiert ebenso wenig wie Orthonitranilin. Die eventl. in Betracht kommenden Ursachen sind im theoretischen Teil diskutiert worden.

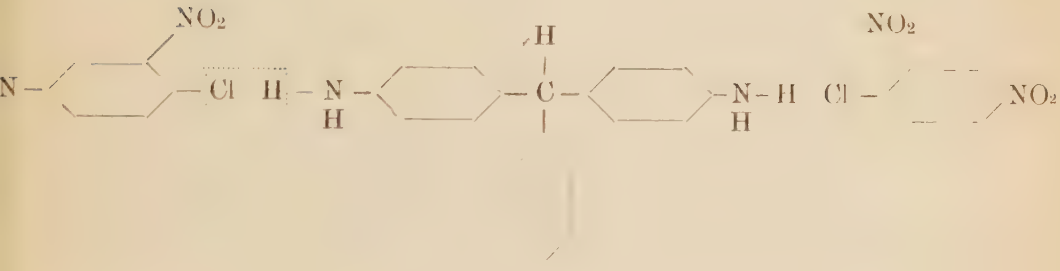
Man geht deshalb von der Leukobase des Döbnerschen Violetts aus.



Diese gewinnt man nach der Vorschrift von Baeyer.[1]) Die Leukobase wird in alkoholischer Lösung mit 2.4. —

[1]) Baeyer, Gesammelte Werke. S. 945.

Dinitrochlorbenzol unter Zusatz von Natriumacetat gekocht.

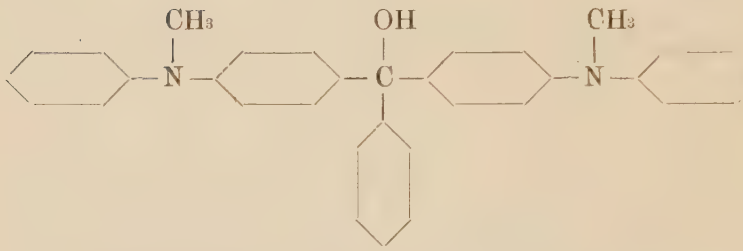


Das Tetranitroleukoviridin bildet sich allmälig und fällt mit Chlornatrium gemengt als gelbes unlösliches Pulver aus. Wenn sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, wird die ganze Masse in Wasser gegossen, abgesaugt, mit warmem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus einem Gemenge von Chloroform und Benzol krystallisiert die Base als hellgelbes krystallinisches Pulver.

Eine kleine Probe wurde in Eisessig mit Bleisuperoxyd oxydiert. Die Lösung war sehr gelbstichig, aber der Farbstoff war so wenig basisch, dass er nur in Eisessig bei Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure beständig war, in allen Lösungsmitteln aber, in denen er zum Vergleich mit den andern untersucht werden sollte, Alkohol, Aceton usw., sofort durch Wasser- oder Alkoholanlagerung entfärbt wurde. Er wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Versuche zur Darstellung von reinem Dimethyldiphenyldiparaamidotriphenylcarbinol.

I.



In einem ganz kurzhalsigen, mit Tropftrichter, Chlorcalciumrohr und Thermometer versehenem Rundkolben wurde ein inniges Gemisch von 40 g Zinkchlorid, circa 200 g feinem trockenem Sand und 40 g reinem Methyldiphenylamin auf dem Boden ausgebreitet. Nachdem die Masse auf dem Wasserbad auf etwa 70 ° erwärmt war, liess man 20 g Benzotrichlorid gelöst in 40 g Methyldiphenylamin unter Neigen und Drehen des Kolbens so hinzutropfen, dass die Tropfen an alle Stellen des Zinkchlorids verteilt wurden. Die Reaktion setzte gleich ein. Als alles Benzotrichlorid zugegeben war, setzte ich den Kolben in ein Ölbad und erhitzte solange auf 120 —140 °, bis kein Geruch nach Benzotrichlorid wahrnehmbar war. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze mit dem Kolben zerkleinert und durch Schütteln mit Natronlauge und Benzol zersetzt. Die das Carbiuol enthaltende Benzollösung war dunkel gefärbt. Sie wurde eingeengt, und die Base durch vorsichtige Zugabe von

Petroläther von dem überschüssigen Methyldiphenylamin getrennt. Sie schied sich als dunkle Schmiere ab. Ich löste die Base in Alkohol und fällte mit einer Chlorzinksalzsäure-Lösung das Chlorzink-Doppelsalz als halbfeste violett glänzende Masse aus. Diese ist in sehr viel Alkohol löslich; es konnte daraus eine kleine Menge eines violetten Körpers erhalten werden, der nach seinem Verhalten als Chlorzink-Doppelsalz anzusehen war. Durch Schütteln mit Natronlauge und Äther wurde die Base aus dem Chlorid in Freiheit gesetzt. Ihre Lösung in Äther war noch immer braun. Ich dampfte den Äther ab, löste eine Probe in Aceton und versetzte mit Salzsäure. Die Lösung war grünstichiger als die des festen Doppelsalzes, die selbst ebenfalls grünstichiger war als die der ursprünglichen Schmelze. Die Base wurde wieder in Äther gelöst und mit Petroläther in mehreren Fraktionen gefällt. Keine derselben wurde fest. Alle erstarrten erst nach sehr langem Stehen in Exsiccator oder, wenn sie mit Wasser ausgekocht waren, zu einer spröden, glasigen Masse.

0,2104 g gaben 0,6557 g CO_2 und 0,1077 g HO_2

0,2275 g gaben bei 750 mm und 15 ° 13,4 cbcm N.

Berechnet für $C_{33}\ H_{30}\ N_2\ O$	Gefunden
84,26 % C	85,25 % C
6,38 % H	5,73 % H
5,96 % N	6,80 % N

II.

Die Schmelze wurde wie im Versuch I. ausgeführt. Aus den im theoretischen Teil diskutierten Gründen erfolgte die Reinigung des Reaktionsproduktes so, dass die Base erst zuletzt aus gereinigtem Farbsalz in Freiheit gesetzt wurde.

Da das Chlorzink-Doppelsalz nicht direkt aus der Schmelze krystallisiert erhalten werden konnte, wurden die Nebenprodukte und unverändertes Ausgangsmaterial auf folgende Weise aus der Schmelze entfernt:

In einem Stutzen wurde ein Gemisch von Äther und Chloroform, das ebenso schwer wie die entstehende wässerige Chlorzink-Eisessiglösung war, mit ganz schwacher Salzsäure turbiniert, und dann die warme Lösung der Schmelze in Eisessig langsam eingetragen. Die entstehende Emulsion wurde 2 Stunden gerührt, und dabei langsam Wasser zugegeben. Alle Schmieren und Nebenprodukte gingen dabei in die Ätherlösung. Auch alles Methyldiphenylamin und Chlorzink löste sich, während das Chlorzink-Doppelsalz fest zurückblieb und abgesaugt werden konnte. Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol erhielt ich jezt eine kleine Menge eines violetten Körpers, der das Chlorzink-Doppelsalz, wenn auch nicht in vollkommen reiner Form, enthielt. Es wurde mit warmem Pyridin übergossen, in dem sich aber nicht alles löste, und dann unter gutem Rühren abwechselnd Benzol oder Äther und ganz verdünntes Alkali oder Ammoniak zugegeben, bis alles zersetzt war. Aus der ziemlich hellen Benzollösung fiel die Base auf Zu-

satz von leichtflüchtigem Petroläther als Öl aus, das nach langem Stehen in der Kälte glasig erstarrte.

0,1955 g gaben 0,6080 g CO_2 und 0,0996 g HO_2.

Berechnet für	Gefunden
C_{33} H_{30} N_2 O	
84,20 % C	84,87 % C
6,38 % H	5,70 % H